وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الموصل

التطبيقات الكيمياوية لنظرية المجموعة

النسخة العربية التي بين ايدينا تنقصها الصفحات
من 321 الى 336 لذلك استعضنا عنها بادخال
الصفحات المقابلة من الاصل الانجليزي



ترجمة

الدكتور عصام جرجيس سلومي

التطبيقات الكيماوية لنظرية المجموعة

Chemical applications of group theory

F. Albert Cotton

ترجمة

الدكتور عصام جرجيس سلومي

مقدمة

لقد عنيت الثورة بترجمة وتأليف الكثير من الكتب العلمية المحضة . ولعل من الجدير بنا ان نشير ، في هذا الصدد ، الى قدرة اللغة العربية على مواكبة التطور التقني الحديث في القطر العراقي ، بحيث لم تنِ عن خوض شتى المجالات العلمية في المراحل الجامعية الاولية .

ومن هنا لابد لنا من ان ننهض بترجمة وتأليف الكتب المتقدمة علمياً ، تلك التي تتطلبها الدراسات العليا في الجامعات العراقية والعربية . ولذلك عمدت الى ترجمة هذا الكتاب الذي يحتاج اليه طلبة الدراسات العليا في مادة الكيمياء اللاعضوية .

و قد اشتمل هذا الكتاب على ثلاثة اقسام : اما الاول فقد تضمن المبادىء والاسس والعلاقات الرياضية في نظرية المجموعة . ويعنى القسم الثاني بالتطبيقات العملية لهذه النظرية . واختص القسم الثالث بالملاحق التي انطوت على الايضاحات المفصّلة لبعض ماجاء في القسمين الاول والثاني .

واذ أقدّم هذا العمل . أجزل شكري لكل من اسهم فيه ، وخاصة الدكتور صبحي خميس علوان والدكتور محمد قاسم مصطفى على مابذلاه من جهد في تدقيقه وتنقيحه . ومن الله التوفيق .

الدكتور عصام جرجيس سلومي

حسين يوسف الموشي

النسخة العربية التي بين ايدينا تنقصها الصفحات
من 321 الى 336 لذلك استعضنا عنها بادخال
الصفحات المقابلة من الاصل الانجليزي

محتويات الكتاب



النسخة العربية التي بين ايدينا تنقصها الصفحات
من 321 الى 336 لذلك استعضنا عنها بادخال
الصفحات المقابلة من الاصل الانجليزي

القسم الاول

الفصل الاول

تمهيد :

يعنى الكيميائي التجريبي في عمله وتفكيره اليومي بفهم وتفسير ملاحظاته عن طبيعة المركبات الكيميائية قذر المستطاع . وموضوع الكيمياء في الوقت الحاضر واسع جداً . ولاجراء عمل تجريبي منتج وشامل . ينبغي معرفة الكثير عن الكيمياء الوصفية والطرق التجريبية التقنية بحيث لايتوفر الوقت للفهم الكامل للنظرية الكيميائية . يحتاج البحث النظري الاصيل المشتمل على التجديد الى تدريب واسع في الرياضيات والفيزياء اللذين لهما اهمية كبيرة للاختصاصيين . ومع ذلك يستحسن ، لمن يحاول التوسع اكثر من اجراء التجارب فقط ، الالمام بعض الشيء بالجوانب النظرية . ولوضع التجارب بصورة تخيلية وتفسيرها بدقة . من الضروري فهم الفرضيات التي تهيؤها النظرية لسلوك الجزيئات والاتجاهات الاخرى للذرات .

تتمثل المشكلة لتعليم تلامذة الكيمياء – ولتعليم انفسنا – في تقرير نوع وكمية النظرية المطلوبة . وبمعنى اخر . الى اية درجة يتمكن التجريبي من قضاء الوقت بالدراسات النظرية . وعند اية نقطة يجب ان يقول . انه بعد ذلك ليس لي الوقت او الرغبة في الاستمرار؟ ينبغي . بالطبع . ان يكون جواب هذا السؤال متغيراً بحسب مجال التجربة الخاص وآراء الاشخاص بصورة منفردة . ففي بعض الحالات يكون استعمال النظرية المتقدمة ضرورياً . اما في حالات اخرى فتكون النظرية ذات فائدة قليلة نسبياً . وفي اغلب الحالات . يتضح انه يمكن القول بان لميكانيك الكم الجزيئي (molecular quantum mechanics) . اي نظرية التآصر الكيميائي والديناميك الجزيئي (molecular dynamics) اهمية عامة .

كما سنلاحظ في الفصل الخامس ، يتم ايجاد عدد وانواع مستويات الطاقة التي تمتلكها الذرة او الجزيئة بصورة دقيقة من تماثل symmetry الجزيئة او من محيط الذرة . وعليه . يمكن من اعتبارات التماثل وحدها تعيين المظاهر الوصفية للمسألة . وسنعلم بدون اية حسابات كمية عدد حالات الطاقة الموجودة ونوع التداخلات والانتقالات التي قد تحدث بينها . بمعنى آخر ، يمكن ان تعطي اعتبارات التماثل وحدها جواباً كاملاً ودقيقاً للسؤال : « ما الممكن وما المستحيل كليا» ؟ لايمكن لاعتبارات التماثل وحدها ان

تبين كيفية احتمال حدوث الاشياء الممكنة ، حقيقة . يمكن ان يدل التماثل ، كقاعدة ، عن حالتين للنظام ينبغي ان تختلفا بالطاقة ، ولـكن بالقياس وحده يمكن ايجاد مدى هذا الاختلاف .

مرة ثانية ، يمكن ان يدلنا التماثل على احتمالية حدوث حزم امتصاص معينة في الطيف الالـكتروني اوالتذبذبي electronic or vibrational spectrum . ولـكن لمعرفة موقع وشدة هذه الحزم ، تجرى الحسابات لذلك .

قد يكون توضيح التعاريف التي ذكرناها مساعدا نوعا ما . لنقف عند توضيح واحد من كل من المجالات الاربعة الرئيسة للتطبيق المبينة في القسم الثاني .يشرح الفصل السابع الخواص التماثلية للاوربتالات الجزيئية مع التأكيد على اوربتالات π الجزيئية للهيدروكاربونات غير المشبعة ، مع العلم بأن الفصل يشرح انظمة اخرى ، أيضاً . ويتبين كيف ان المسائل المشتملة على اعداد كبيرة من الاوربتالات – ولهذا يمكن تعيين معادلات زمنية secular equations عالية الرتبة تعمل دراسات التماثل على تبسيطها بأكثر مايمكن ، قدر المستطاع . كذلك ، يتضح كيف تسمح دراسات التماثل بتطوير القواعد البسيطة جدا والعامة (مايسمى بقواعد Woodward-Hoffman التي تتحكم بتفاعلات معينة . يوضح الفصل الثامن طريقة بناء الاوربتالات الهجينية hybrid orbitals ، ويشرح طريقة الاوربتال الجزيئي للجزيئات من نوع AB_n ، وقد وضحت العلاقة بين المعالجتين .

ويبين الفصل التاسع دراسات التماثل التي توضح تطور الاجزاء الرئيسة من معالجات المجال الليكاندي والبلوري للاوربتالات الداخلية في المعقدات . واخيرا ، يبين الفصل العاشر انه باستخدام دراسات التماثل وحدها يمكن افتراض عدد من الاساسات fundamentals التذبذبية ونشاطها من نوع تحت الحمراء ورامان والطريقة التي بواسطتها تسهم بها الاواصر المختلفة والزوايا بين الاواصر لأية جزيئة تمتلك بعض التماثل . تعتمد السعة الحقيقية للترددات frequencies على القوى بين الذرات في الجزيئة ، وهذه لايمكن تعيينها من الخواص التماثلية . كذلك يقدم بالتفصيل الطريقة التقنية لاستخدام تحديدات التماثل لوضع المعادلات اللازمة للحسابات في معظم اشكالها السهلة [طريقة مصفوفة FG matrix] .

ان الغرض الرئيس لهذا الـكتاب يكمن في وصف الطرق التي يمكن بواسطتها استخلاص المعلومات الطفيفة عن ميكانيك الـكم . وفي العديد من تطبيقات طرق التماثل من الجهل

والاصطناع استبعاد جميع الدراسات الكمية . وفي فصل الاوربتالات الجزيئية . مــن الطبيعي اجراء خطوات اكثر من طريقة ايجاد التماثلات للاوربتالات الجزيئية الممكنــة وتوضيح كيفية كتابة الاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية اللازمة وكيفية تعيين طاقاتها . يتضح ان ادخال بعض الفرضيات الكمية في معالجة نظرية المجال الليكاندي أمـــر ضروري . أيضا

لقد افترض ان من الضروري للقاري معرفة اشارات notions نظرية الكم quantum theory . ويتوقع ان يعرف بصورة عامة ما المعادلة الموجية واهميــة عامل هاملتونيان Hamiltonian operator والمعنى الفيزيائي للدالة الموجية .. وغيرها . ولكن لايفترض ان يعرف معلومات تفصيلية للرياضيات المعقدة . وحتـــى محتويات كتاب وصفي مثل Coulson's *Valence* تكون كافية . ومع ذلك . تعد المعلومات الاضافية حول الموضوع شيئاً جيداً .

وفيما يأتي ملاحظات بصدد ترتيب الكتاب لاتخلو من فائدة للقاريء :
ينقسم الكتاب الى قسمين : يغطي القسم الاول الفصول من الاول الى السادس . تلك التي تشتمل على القواعد الاساسية لجميع التطبيقات . اما التطبيقات فتشرح في القســم الثاني الذي يضم الفصول من السابع الى العاشر. لقد كتبت المواضيع في القسم الاول بحيث تقرأ بالتسلسل . اي ان كل فصل وضع بصورة مقصودة معتمدا على المادة التي طورت في جميع الفصول التي سبقته . اما في القسم الثاني فان الفصول مستقلة بعضها عن البعض الآخر قدر الامكان بدون الاعادة والتكرار . علماً بان كل فصل يعتمد على المادة المعطاة في القسم الاول . وتعد هذه الخطة مفيدة للقاريء الذي يهدف الى دراسة منطقة معينة من التطبيق . لانه يتمكن من الاستمرار اليها مباشرة . وكذلك يسمح للمدرس اختيــار التطبيقات التي يمكن اعطاؤها في فترة قصيرة . واذا اتسع الوقت . امكن اخذ جميــع التطبيقات في ترتيب يختلف عما هو عليه في هذا الكتاب .

وقد وسعت بعض النقاط المتخصصة نوعا ما في الملاحق في ترتيب اعتمد الشرح الاساس دون توسع او اطالة . وكذلك اعطيت بعض الجداول على شكل ملاحق . واخيراً ، يهيىء الملحق التاسع قائمة بالمصادر لكل من الفصول الاربعة في القسم الثاني . اذ يشير الى مكان وجود الشرح وامثلة على التطبيقات المختلفة والبحوث .

الفصل الثاني

التعاريف والنظريات في نظرية المجموعة

2.1 الخواص المحددة للمجموعة :

تمثل المجموعة *group* جمعا من العناصر يعود بعضها الى البعض الاخر بحسب قواعد معينة . ولانحتاج في شرح المجموعة الى تعيين العناصر المكونة لها او ان نعزي اية اهمية فيزيائية لهذه المكونات . وفي هذا الكتاب سنهتم اهتماما كبيرا بالمجاميع التي تكونها مجموعات من عمليات التماثل symmetry operations التي يمكن اجراؤها على الجزيئات . ولكن التعريفات الاساس وفرضيات نظرية المجموعة group theory تكون اكثر عموما .

وحتى تكون اي مجموعة من العناصر مجموعة رياضية . ينبغي توافق الشروط او القواعد الآتية :

1-ان ناتج حاصل ضرب اي عنصرين في المجموعة ومربع كل عنصر يجب ان يكون عنصرا في المجموعة . لاعطاء معنى لهذا الشرط ينبغي ان يكون هناك اتفاق على معنى الاصطلاحين يضرب multiply وضرب *product* اذ ليس شريطة ان يكون معناهما نفسه كما في الجبر والحساب . وربما ان نقول يتحد combine بدلا من يضرب « واتحاد » combination بدلا من ضرب لتجنب المضمون غير الضروري الذي قد يكون غير صحيح ايضا . ولن نتعجل بالحكم على اي قانون معين للاتحاد ولكن من المستحسن القول انه . اذا كان A و B عنصرين في المجموعة فاننا نشير الى اتحادهما وذلك بكتابتهما ببساطة على شكل AB او BA . والان يظهر التساؤل هل ثم اختلاف ما عند كتابة AB او BA ؟ في الحقيقة لايوجد اختلاف في الجبر الاعتيادي ونقول بان عملية الضرب متبادلة . اي ان $xy = yx$, او $3 \times 6 = 6 \times 3$. ولكن قانون تبادل الحدود commutative law لايصح بصورة عامة في نظرية المجموعة . وهكذا ، قد يعطي AB الحد C في حين BA قد يعطي D . حيث ان C و D يمثلان عنصرين اخرين في المجموعة . وهناك بعض المجاميع يكون فيها الاتحاد متبادلا وتسمى مثل هذه المجاميع بمجاميع هابليان *Abelian* groups . واذا لم تكن عملية الضرب متبادلة عموما ، فمن المناسب احيانا ايجاد وسيلة لتعيين ما اذا كان العنصر B هو

الذي يضرب بالعنصر A بمعنى AB او BA. يقال في الحالة الاولى ان العنصر B يضرب من اليسار *left-multiplied* بالعنصر A وفي الحالة الثانية يضرب العنصر العنصر B من اليمين *right-multiplied* بالعنصر A .

2ـ يجب ان يتبادل احد العناصر في المجموعة مع جميع العناصر الاخرى ويتركها بدون تغير . ومن المعتاد الاشارة الى هذا العنصر بالحرف E . ويسمى عادة عنصر التطابق *identity element* . ويعرف بالرموز بكتابة كالآتي : sociative law

$$EX = XE = X$$

3. يجب أن يصح قانون ترتيب الحدود *associative law of multiplication* المضروبة . ويعبر عن ذلك بالعلاقة الآتية :

$$A(BC) = (AB)C$$

وبصورة واضحة . يمكن توحيد B مع C في الترتيب BC ومن ثم دمج هذا الناتج S, مع A في الترتيب AS . او انه يمكن توحيد A مع B في الترتيب AB للحصول على الناتج . مثل R ومن ثم الاتحاد مع C في الترتيب RC ونحصل على الناتج النهائي نفسه في اي من الطريقتين . بصورة عامة . يجب ان تصح خاصية ترتيب الحدود لحاصل الضرب المستمر لاي عدد من العناصر . مثل :

$$(AB)(CD)(EF)(GH) = A(BC)(DE)(FG)H = (AB)C(DE)(FG)H\cdots$$

4ـ يجب ان تكون لكل عنصر قيمة معكوسة *reciprocal* تمثل عنصراً في المجموعة . ايضاً . ويعد العنصر R الحد المعكوس للعنصر S اذا كان $RS = SR = E$ حيث تمثل E المتطابقة . ومن البديهي . اذا كان R الحد المعكوس للعنصر S فان S الحد المعكوس للعنصر R . وتكون E نفسها معكوسة .

عند هذه النقطة يجب ان نبرهن فرضية صغيرة لها صلة بالمعكوسات ستستعمل فيما بعد . والقاعدة هي :

ان معكوس حاصل ضرب عنصرين او اكثر يساوي حاصل ضرب المعكوسات في الترتيب المعاكس . وهذا يعني ان :

$$(ABC\cdots XY)^{-1} = Y^{-1}X^{-1}\cdots C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

البرهان :

للتبسيط سنبرهن هذا الحاصل ضرب ثلاثي العناصر . ولكن سيكون بديهياً ان ذلك

صحيح بصورة عامة . اذا كان C, B, A عناصر مجموعة فان حاصل الضرب ، مثـــل C ، B ، A
D ، يجب ان يكون عنصر مجموعة ايضاً . $ABC = D$
فاذا ضربنا الآن كل جانب لهذه المعادلة من جهة اليمين بالحدود $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$.
حصلنا على :

$$ABCC^{-1}B^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$
$$ABEB^{-1}A^{-1} = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

.
.
.

$$E = DC^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

ونظراً لان D مضروباً بالحدود $C^{-1}B^{-1}A^{-1}$ يساوي $E, C^{-1}B^{-1}A^{-1}$
معكوس D ولان D يساوي ABC ، نجد ان

$$D^{-1} = (ABC)^{-1} = C^{-1}B^{-1}A^{-1}$$

حيث يبرهن القاعدة في اعلاه .

2.2 بعض امثلة المجاميع :

قد تكون المجاميع محددة اوغير محددة . اي انها قد تحتوي عدد محدود اوغيــر محدود من العناصر . ومجاميع التماثل التي سنعنى بها محددة ، في الغالب ، ولكن اثنين منها ، مما يحتمل ان تعود اليهما الجزيئات الخطية ، غير محدودين. يسمى عدد العناصر في المجموعة المحددة بالرتبة (*order*) ، ويمثل h الرمز المتفق عليه للرتبة . ولتوضيح القواعد المبينة ، في اعلاه ، ناخذ بنظر الاعتبار مجموعة غير محددة ثم بعض المجاميــع المحددة .

وفي المجموعة غير المحددة ، يمكن اخذ جميع القيم الصحيحة الموجبة والسالبــة والصفر. فاذا اخذنا قانون الاتحاد حسب عملية الجمع الجبرية الاعتيادية ، تحققــت القاعدة الاولى ، ومن الواضح انه يمكن الحصول على اي عدد صحيح من اضافة عددين آخرين ، .لاحظ ان هناك مجموعة هابليان (Abelian group) لان ترتيـــب الاضافة غير هام ، وتكون متطابقة (identity) المجموعة صفراً لان $0 + n = n + 0 = n$
وكذلــك يصبــح قانــون ترتيــب الحــدود المتحــدة نافــذ المفعــول لان مثــلاً
$[(+3) + (-7)] + (+1043) = (+3) + [(-7) + (+1043)]$

وان معكوس أي عنصر n هو $(-n)$ ، لان $(+n) + (-n) = 0$

جداول ضرب المجموعة :

اذا اخذنا قائمة كاملة وغيرفائضة (• nonredundant) من عناصر h لمجموعة محددة مع معرفة جميع نواتجها الممكنة (هناك h^2) ، فان المجموعة تكون كاملة ومعرفة بصورة فريدة – في الاقل بالمعنى التجريدي . يمكن تقديم المعلومات السابقة بصورة مناسبة اكثر على شكل جدول حاصل ضرب المجموعة (group multiplication table) الذي يتكون من خطوط أفقية وعمودية لعناصر h ، يعنون كل عمود باحد عناصر المجموعة وكذلك كل خط افقي . يمثل العنصر المشترك في الجدول . تحت العمود المعين على طول الخط الافقي المعين . ناتج العناصر التي تتصدر العمود وذلك الخط الافقي . ويكون حاصل الضرب غير تبادلي . ينبغي ان يكون ثم اتفاق وقاعدة متماسكة لرتبة حاصل الضرب . وعلى سبيل الاختيار سناخذ العوامل في الترتيب (عنصر العمود) × (عنصر الخط الافقي) . وهكذا . نجد عند تقاطع العمود الذي يرمز له X والخط الذي يرمز له Y العنصر الذي يمثل الناتج XY .

لقد اثبتنا الان نظرية مهمة حول جداول ضرب المجموعة تسمى نظرية اعادة الترتيب *rearrangement theorem* .

يعطي كل خط افقي وكل عمود في جدول ضرب المجموعة عناصر كل مجموعة مرة واحدة فقط ، من ذلك يتضح انه لايمكن أن يتشابه أي خطان افقيان اوعمودان . وهكذا فان كل خط افقي اوكل عمود هو قائمة اعيد ترتيبها لعناصر المجموعة .

البرهان : لنأخذ مجموعة تتكون من h من العناصر $E, A_2, A_3, \ldots, A_h$. ستكون العناصر في الخط الافقي المعين ، من الخط النوني nth كالآتي :

$$EA_n, A_2A_n, \ldots, A_nA_n, \ldots, A_hA_n$$

ونظراً لاستحالة تساوي عنصرين في المجموعة ، مثل A_j A_i ، فانه يستحيل تساوي أي ناتجين A_jA_n و A_iA_n ، وتكون عناصر h المشتركة في الخط النوني مختلفة جميعاً ، ولما كان هناك عدد h من عناصر المجموعة ، فيجب وجود كل منها مرة واحدة لاغيرها ، وتصح المناقشة نفسها بصدد الاعمدة . لنختبر الان بشكل نظامي المجاميع المثالية الممكنة ذات الرتبة الواطئة باستخدام جداول حاصل ضربها لتعيينها .

وهناك . من الناحية الشكلية . مجموعة من الرتبة الاولى تتكون من عنصر المتطابقة لوحده وهناك مجموعة واحدة ممكنة فقط من الرتبة الثانية تمتلك جدول حاصل الضرب الآتي وستمثل بالرمز G_2 .

G_2	E	A
E	E	A
A	A	E

وللمجموعة من الرتبة الثالثة ، يجب ان يكون جزء من جدول حاصل الضرب كالآتي :

	E	A	B
E	E	A	B
A	A		
B	B		

عندئذ سيكون فقط لاكمال الجدول . اما $AA = B$ او $AA = E$ فاذا كان $AA = E$، فان $BB = E$ اذ يجب توسيع الجد ول ليعطي :

	E	A	B
E	E	A	B
A	A	E	
B	B		E

ولكن لايمكن التوسع اكثر لانه يجب ان نقبل بأن $AB = A$ و $BA = A$ لاكمال العمود الأخير والخط الافقي الأخير ، على التوالي ، وهكذا تعاد A في كل من العمود الثاني والخط الثاني . ويؤدي الحل الآخر $AA = B$ الى الجدول الواضح الآتي :

G_3	E	A	B
E	E	A	B
A	A	B	E
B	B	E	A

المجاميع الحلقية *Cyclic Groups*

يمثل G_3 أبسط الاعضاء ذا الاهمية لمجموعة مهمة من المجاميع ، هي المجاميع

الحلقية .يلاحظ ان $AA = B$ ، في حين $AB\ (=AAA) = E$.وهكذا ، يمكن أن تعد المجموعة كلها ناتجة من أخذ العنصر A وقواه $A^2(=B)$ و $A^3(=E)$.وبصورة عامة، تعرّف المجموعة الحلقية ذات الرتبة h بالعنصر X وجميع قوى h الى القوة $X^h = E$. وسنعمل على اختبار عدة مجاميع حلقية اخرى . ومن الخواص المهمة للمجاميع الحلقيــة كونها من نوع هابليان ، أي أن جميع عمليات الضرب تكون معكوسة ، ويجب أن يكون ذلك صحيحاً ،لأن جميع العناصر المختلفة في المجموعة تأخذ الشكل X^n, X^m الخ ، ومن الواضح أن $X^n X^m = X^m X^n$ لجميع قيم m و n .

ولأجل الاستمرار ، نتساءل عن عدد المجاميع من الرتبة الرابعة التي قد توجد وما جداول ضربها . من الواضح أن هناك مجموعة حلقية من الرتبة الرابعة ، لنستعمل العلاقات الآتية :

$$X = A \qquad X^3 = C$$
$$X^2 = B \qquad X^4 = E$$

عندئذ ينتج عن ذلك بأن جدول الضرب ، بالشكل الاعتيادي ، كالآتي :

$G_4^{(1)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	B	C	E
B	B	C	E	A
C	C	E	A	B

من الواضح أن هناك نوعاً ثانياً من مجموعة $G_4^{(2)}, G_4$.ويوجد لمجموعة $G_4^{(1)}$ عنصر واحد معكوس نفسه، هو B .لنفترض ، عوضاً عن ذلك ، أن كلاً من العنصرين A و B يمثل معكوسه ، فلا يبقى اختيار ما غير جعل العنصر C معكوس نفسه ذلك لأن كل واحد من عناصر E الاربعة في الجدول يجب أن يقع في خط افقي وعمودي مختلف . وهكذا نحصل على :

	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E		
B	B		E	
C	C			E

تفضح النظرة السريعة عن طريقة واحدة فقط لاكمال هذا الجدول :

$G_4^{(2)}$	E	A	B	C
E	E	A	B	C
A	A	E	C	B
B	B	C	E	A
C	C	B	A	E

من الواضح ايضاً ان ليس ثمة احتمالات اخرى* . وهكذا . هناك مجموعتان من الرتبة الرابعة . هما $G_4^{(1)}$ و $G_4^{(2)}$ حيث يمكن ان تحـددا حسب جداول ضربهمـــا .

يبقى بعد ذلك . على سبيل الاختبار بيان وجود مجموعة واحدة من الرتبة الخامسة . وبصورة متشابهة . يترك . على سبيل الاختبار ايضا . الفحص النظامي لامكانيـــات المجاميع من الرتبة السادسة . ولاعطاء مادة توضيحية للمواضيع العديدة التي سنأخذها لاحقاً . نبين جدول الضرب لاحد مجاميع الرتبة السادسة .

$G_6^{(1)}$	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	D	F	B	C
B	B	F	E	D	C	A
C	C	D	F	E	A	B
D	D	C	A	B	F	E
F	F	B	C	A	E	D

2.3 المجاميع الثانوية : Subgroups

يبين البحث في جدول الضرب للمجموعة $G_6^{(1)}$ عن ان في هذه المجموعـــة ذات الرتبة السادسة مجاميع أصغر. تمثل المتطابقة E نفسها مجموعة من الرتبة الاولى ، وهذا بالطبع سيكون صحيح و عادي في اية مجموعة . لكن المجاميع من الرتبة الثانيـــة تعد ذات طبيعة غير اعتيادية ، مثل ، $E, A; E, B; E, C$ ؛ والمجموعة من الرتبـــة

---

* اذا حصرنا جدولاً يحتوي على عنصر واحد فقط (غير E) معكوس نفسه ولنجعل هذا العنصر A او C بدلاً من B المبين في جدول $G_4^{(1)}$. لن نستحدث G_4 مختلفة وانما نستبدل فقط الرموز الاختيارية لعناصر المجموعـــة .

الثالثة . مثل ، E, D, F . ينبغي ان يميّز الاخير ايضاً بشكل المجموعة الحلقية G_3 . لان $D^2 = F,\ D^3 = DF = FD = E$. ولكن للرجوع الى النقطة الاساس . تسمى هذه المجاميع الأصغر التي قد توجد في المجموعة الأكبر بالمجاميع الثانوية . وهناك بالطبع مجاميع لاتحتوي على مجاميع ثانوية غير مجاميع E نفسها اذ ستيادية . لنأخذ الآن بنظر الاعتبار ماإذا كانت هناك تحديدات لطبيعة المجاميع الثانوية ، وهذه التحديدات هي نتائج معقولة للتعريف العام للمجموعة وليس لاية مميزات اضافية أو خاصية في المجموعة المعينة . ومما يلاحظ ايضاً ان رتب المجموعة C_6[1] ومجاميعها الثانوية هي 6 و $1, 2, 3$ وباختصار ، تكون رتب المجاميع الثانولة جميعها عوامل لرتبة المجموعة الاساس . والآن سنعمل على اثبات النظرية الآتية :

يجب ان تقبل رتبة اية مجموعة ثانوية g للمجموعة ذات الرتبة h ان تنقسم عليها h ، بمعنى اخر $h/g = k$ وهو عدد صحيح .

البرهان : لنفترض ان عناصر $A_1, A_2, A_3, \ldots, A_g$ تكون مجموعة ثانوية . لناخذ الان عنصراً اخر B في المجموعة لايمثل عضواً في المجموعة الثانوية ويكون جميع نواتج $BA_1, BA_2, \ldots, BA_g : g$ لايمكن ان يكون اي من هذه النواتج في المجموعة الثانوية . فاذا كان ، مثلاً ،

$$BA_2 = A_4$$

ثم ، اذا اخذنا معكوس A_2 ، من المحتمل ان يكون A_5 ، وضربنا المعادلة السابقة من جهة اليمين ، حصلنا على :

$$BA_2A_5 = A_4A_5$$
$$BE = A_4A_5$$
$$B = A_4A_5$$

ولكن ذلك يتعارض مع الفرضية في كون B لايمثل عضواً في المجموعة الثانوية $A_1, A_2, \ldots, A_g$ لان A_4A_5 يمكن ان يكون احد A_i فقط . فاذا كانت جميع النواتج BA_i في المجموعة الكبيرة اضافة الى A_i ، وجب ، في الاقل ، وجود عدد $2g$ من الاعضاء في المجموعة . واذا كان h اكبر من $2g$ ، امكن اختيار عنصر اخر في المجموعة ، مثل C ، لايمثل احداً من A_i او من BA_i ، وعند ضرب A_i بالعنصر C نحصل على عدد g اضافي من العناصر ، وهي جميعاً اعضاء في المجموعة الرئيسة ولكنها لاتكون اعضاءً من A_i او BA_i . وهكذا ، اصبح

معلوماً الان ان h يجب ان تساوي . في الاقل . $3g$. ولكن يجب ان نصل الى النقطة التي لايوجد عندها عناصر اخرى يمكن ضربهـا بالعناصر A_i والتي لاتكون مـن ضمن $A_i, BA_i, CA_i,$ وغيرها التي تم الحصول عليها . لنفترض انه بعـد ايجاد k وصلنا الى النقطة التي لايوجد بعدها اي عنصر آخر . اذن $h = kg$. حيث ان k تمثل عدداً صحيحاً . ولهذا $h/g = k$ وهو الشيء الذي حاولنا اثباتـه .

مع انه بينا ان رتبة اية مجموعة ثانوية . g . يجب ان تنقسم عليها h . لكننا لم نثبت العكس . وخاصة وجود مجاميع ثانوية لجميع الرتب تنقسم عليها h . وفـي الحقيقة . لايعد ذلك صحيحاً بصورة عامة . والابعد من ذلك . كما اثبتت المجموعـة التوضيحية . يمكن ان يوجد اكثر من مجموعة ثانوية واحدة للرتبة المعينة .

2.4 الاصناف Classes

لاحظنا انه في المجموعة المعينة يمكن اختيار تجمعات مختلفة اصغر من العناصـر . تكون كل منها وبضمنها E . مجاميع . هناك طريقة اخرى يمكن بواسطتها فصل عناصر المجموعة الى تجمعات اصغر تسمى اصنافا . قبل تعريف الصنف . يجب ان ناخذ بنظـر الاعتبار عملية تعرف بالتحول المتشابه (*similarity transformation* .) .

اذا كان A و X عنصرين في مجموعة فان $X^{-1}AX$ يساوي عنصرما في المجموعـة مثل B . ونحصل على :

$$B = X^{-1}AX$$

يعبر عن هذه العلاقة بالقول : ان B هو الشكل المتحول المشابه للعنصر A مضروبـا بالعنصر X . ويقال ايضا : ان A و B متقاربان . تعد الخواص الاتية للعناصر المتقارنة . مهمة :

1. يكون كل عنصر متقارناً (*conjugate*) مع نفسه . و هذا يعني انه عند اختيار اي عنصر معين . X . يجب ان يكون ممكناً وجود عنصر واحد في الاقل . X . بشكل

$$A = X^{-1}AX$$

فاذا ضربنا هذه العلاقة من جهة اليسار بالعنصر A^{-1} حصلنا على :

$$A^{-1}A = E = A^{-1}X^{-1}AX = (XA)^{-1}(AX)$$

اذ تصح فقط اذا كان A و X تبادليين (commute.) . وهكذا . قد يكـون العنصر دائماً E . ومن المحتمل اي عنصر آخر يتبادل مع العنصر المختـار A .

2. اذا كان A متقارناً مع B . فان B متقارن مع A .

وهذا يعني أنه اذا كان $A = X^{-1}BX$

وجب وجود عنصر ما Y في المجموعة بالشكل

$$B = Y^{-1}AY$$

ويتم اثبات ذلك بسهولة باجراء عمليات الضرب المناسبة :

$$XAX^{-1} = XX^{-1}BXX^{-1} = B$$

وهكذا . اذا كان $Y = X^{-1}$ (وايضاً اذا كان $X = Y^{-1}$) نحصل على :

$$B = Y^{-1}AY$$

وهذا يجب أن يكون ممكناً . لان أي عنصر مثل X يجب أن يكون له معكوس مثل Y

3. اذا كان A متقارناً مع B و C فان B و C يكونان متقارنين الواحد مع الآخر . ان اثبات ذلك سهل ويمكن اجراؤه بصورة مشابهة للشرح السابق . ولهذا يترك كتمرين .

والان يمكن تعريف الصنف من العناصر :

يسمى التجمع الكامل من العناصر التي تكون متقارنة بعضها مع البعض الآخر صنفاً في المجموعة . لايجاد الاصناف في أية مجموعة معينة . يمكن البدء بعنصر واحد وايجاد جميع متحولاته باستخدام جميع العناصر في المجموعة من ضمنها العنصر نفسه ثم يؤخذ عنصر ان من غير العناصر التي وجدت متقارنة مع العنصر الاول وتوجد جميع متحولاته . وهكذا حتى يتم وضع جميع العناصر في صنف واحد اوآخر .

لنوضح هذه الطريقة بالنسبة الى G_6[1] . يمكن تحقيق جميع النتائج المبينة في ادناه باستخدام جدول حاصل الضرب . ولنبدأ بالعنصر E

$$E^{-1}EE = EEE = E$$
$$A^{-1}EA = A^{-1}AE = E$$
$$B^{-1}EB = B^{-1}BE = E$$
$$\cdots$$

وهكذا . يجب أن يكون E بنفسه صنفاً من الرتبة الاولى لأنه غير متقارن مع أي عنصر آخر . ويصح ذلك لاية مجموعة . وللاستمرار

$$E^{-1}AE = A$$
$$A^{-1}AA = A$$
$$B^{-1}AB = C$$
$$C^{-1}AC = B$$
$$D^{-1}AD = B$$
$$F^{-1}AF = C$$

وهكذا . تكون العناصر A , B و C جميعاً متقارنة ولهذا فهي اعضاء في الصنف نفسه ويترك للقارىء أن يبين ان جميع التحولات للعنصرين B و C هي A , B او C ، ولهذا فان A , B و C هي في انحقيقة الاعضاء الوحيدة في الصنف .

وبالاستمرار نحصل على

$$E^{-1}DE = D$$
$$A^{-1}DA = F$$
$$B^{-1}DB = F$$
$$C^{-1}DC = F$$
$$D^{-1}DD = D$$
$$F^{-1}DF = D$$

وقد وجد ايضا ان كل شكل متحول من F يكون D او F . ولهذا فان D و F يكونان صنفا من الرتبة الثانية

يلاحظ ان الاصناف ذي الرتب 1 . 2 و 3 جميعها تمثل عوامل لرتبة المجموعة السادسة . بطريقة مشابهة لما هو مستعمل بالنسبة لرتب المجاميع الثانوية . يمكن اثبات صحة النظرية الاتية :

يجب ان تكون رتب جميع الاصناف عوامل صحيحة *integral factors* لرتبه المجموعة .

سنلاحظ فيما بعد ان للاصناف في المجموعة التماثلية اهمية هندسية (geo metrical) مفيدة .

تمارين :

2.1 ـ بين ان هناك مجموعة واحدة فقط من الرتبة الخامسة واعطي جدول ضربها .

2.2 ـ عمم نتيجة السؤال الاول لاثبات ان جميع المجاميع ذات الرتبة الاولية التي تحدد بصورة منفردة بشكل حلقي . مجاميع هابليان .

2.3 ـ اشتق جداول ضرب المجاميع الاخرى من السادسة .

2.4 ـ عين المجاميع الثانوية في المجموعتين $G_4^{(1)}, G_4^{(2)}$ والمجموعة الحلقية من الرتبة السادسة التي يبين السؤال 2.3 جدول حاصل ضربها .

2.5 ـ رتب عناصر المجاميع $G_3, G_4^{(1)}, G_4^{(2)}, G_5$ والمجموعة الحلقية من الرتبة السادسة الى اصنافها .

2.6– اثبت النظرية التي تنص على ان في اية مجموعة هابليان يكون في صنف بنفسه .

2.7– استحدث مجموعة غير حلقية من الرتبة الثامنة .

2.8– عين جميع المجاميع الثانوية والاصناف للمجموعة المستحدثة في السؤال السابق .

2.9– بين ان لاية مجموعة حلقية $X, X^2, X^3, \ldots, X^h = E$ مجموعة ثانوية واحدة تتطابق مع كل عنصر صحيح تنقسم عليه الرتبة h

2.10 – افترض ان العنصر C أضيف الى عناصر المجموعة G_3 . فاذا كان C يتبادل مع A و B . ما المجموعة الجديدة الناتجة ؟ .

2.11– اثبت او انقض النظرية الآتية : من المستحيل في المجموعة $E, A, B, C, \ldots,$ وجود $A^2 = B^2 \neq E$

حسن يوسف الموسوي

الفصل الثالث

التماثل الجزيئي ومجاميع التماثل

3.1 ملاحظات عامة :

قد يكون من المناسب ان يبدأ هذا الفصل بتعيين المواضيع التي ستشرح هنا . وواضح على وجه التأكيد ماذا نعني عند القول : ان بعض الجزيئات اكثر تماثلاً من جزيئات اخرى . او : ان بعض الجزيئات تمتلك تماثلاً عالياً في حين ان لجزيئات اخرى تماثلاً واطئاً او انها عديمة التماثل . ولكن . لجعل فكرة التماثل الجزيئي مفيدة قدر الامكان ينبغي تطوير خاصية رياضية ثابتة . نوعاًما . للتماثل . ولعمل ذلك . يجب اولاً ان تؤخذ بنظر الاعتبار انواع عناصر التماثل التي قد تمتلكها الجزيئة وعمليات التماثل الناتجة منها . وسنبين . بعد ذلك . ان التجمع الكامل غير الفائض nonredundant من عمليات التماثل (غير العناصر) يكون المجموعة الرياضية . وأخيرا . نستعمل الخواص العامة للمجاميع . تلك التي طورت في الفصل الثاني . لتساعد بصورة نظامية وصحيحة على ايجاد عمليات التماثل لاية جزيئة قد نهتم بدراستها . كذلك . نشرح هنا . ايضاً . نظام الترقيم notation system ، المستعمل اعتيادياً من قبل الكيميائيين لمجاميع التماثل المختلفة . يبين الملحق I نظاماً اخر يستعمل في علم التبلور ،عادة .

3.2 عناصر وعمليات التماثل :

استخدام النماذج في الابعاد الثلاثة three-dimensional مساعداً جداً في التعلم لتشخيص وتخيّل عناصر التماثل . وفي الحقيقة . ليس ثم احتمال ان يفشل الشخص ذو المواهب الاستثنائية في هذا المجال . في الحصول على فائدة مهمة من اختبار النماذج. وفي الوقت نفسه . يمكن القول ان لاي شخص الذكاء الذي يؤهله للتحكم في نواح اخرى من المعلومات الكيمياوية الحديثة . ومن المؤكد نجاحه في الحصول على معلومات جيدة للتماثل الجزيئي . باستخدام النماذج .

ترتبط كل عمليه من عمليات وعناصر التماثل بروابط وطيدة بحيث تفضي بيسر الى

ارباك المبتديء بهذا الموضوع . على انهما شيئان يختلفان بالنوع . ومن المهم ادراك وفهم الاختلاف بينهما .

تعريف عملية التماثل :

عمليـــة التماثـل هي حركـة الجسم حتى اذا توقف الجسم عـن الحركـــة تتطابـق كـل نقطـة فيـه مـع نقطـة مكافئـة (مـن المحتمـل ان تكـون النقطـة نفسهـا) فـي الجسـم فـي حالـة اتجاهـه الاصلـي . بمعنـى آخـر . اذا لاحظنـا

موقع واتجاه الجسم قبل وبعد حدوث الحركة . وجدنا أن الحركة هي عملية تماثلية اذا استحال تمييز هذين الموقعين والعمليتين . وهذا يعني انه اذا اردنا النظر الى الجسم . نلتفت الى الوراء مدة كافية حتى تتم عملية التماثل . فاذا نظرنا الى الجسم مرة ثانية . اتضح انه يستحيل معرفة فيما اذا حدثت العملية اولم تحدث . وذلك لانه في كلتا الحالتين لايمكن تمييز الموقع والاتجاه عن الاصل . وثمة طريقة اخيرة نستطيع بها تعريف عملية التماثل هي بالقول :
ان تأثيرها هو اخذ الجسم الى ترتيب مكافيء – اي الترتيب الذي لايمكن تمييزه عـــن الاصل وليس من الضروري ان يكون متطابقاً معه .

تعريف عنصر التماثل :

يمثل عنصر التماثل عينة هندسية . مثل الخط والمستوي أو النقطة . بالنسبة لواحدة او اكثر من عمليات التماثل التي يمكن اجراؤها .

وترتبط عمليات وعناصر التماثل بقوة لانه يمكن تحديد العملية فقط بالنسبة الى العنصر . وفي الوقت نفسه يوضح وجود عنصر التماثل باظهار عمليات التماثل المناسبة التي يمكن اجراؤها . فقط . ونظراً لان وجود عنصر التماثل يتعلق بوجود عمليات التماثل . والعكس بالعكس . لذلك سنشرح الانواع المتعلقة من العناصر وعمليات التماثل سوية . أيضا .

في التعامل مع التماثل الجزيئي . هناك اربعة انواع من عناصر وعمليات التماثل تؤخذ بنظر الاعتبار . وهذه مبينة في الجدول 3.1 بحسب ترتيب شرحها القادم .

جدول 3.7 الانواع الاربعة من عناصر وعمليات التماثل اللازمة في تعيين التماثـــل الجزيئي .

عنصر التماثل	عملية التماثل
١ – مستوي .	انعكاس في المستوي .
٢ – مركز التماثل او مركز الانقلاب .	انقلاب جميع الذرات خلال المركز .
٣ – المحور المناسب .	دوران واحد او اكثر حول المحور .
٤ – المحور غير المناسب	اعادة واحدة او اكثر للتسلسل : دوران يتبع بانعكاس في المستوي العمودي على محور الدوران .

3.3 مستويات وانعكاسات التماثل :

Symmetry Planes and Reflections

ينبغي ان يمر مستوي التماثل symmetry plane خلال الجسم ، اي ان المستوي لايمكن ان يكون كلياً خارج الجسم . ويمكن تحديد الشروط التي يجب ان تحقق ليكون المستوي المعين مستوياً تماثلياً كالآتي : لنستعمل نظام الاحداثي الديكارتي Cartesian coordinate على الجزيئة بحيث يشتمل المستوي على اثنين من المحاور (مثل x و y) عمودين على الثالث (مثل z) ، ويمكن تعيين كل ذرة في الجزيئة ايضا بحسب النظام الاحداثي هذا نفسه . لنفترض الآن بقاء الاحداثيان x و y لكل ذرة ثابتين وتتغيــر اشارة الاحداثي z : وهكذا ، تتحرك الذرة ذات التسلسل i ، الموجودة اصلاً عند (x_i, y_i, z_i) ، الى النقطة $(x_i, y_i, -z_i)$. والطريقة الثانية للتعبير عن العملية السابقة هي بالقول : .

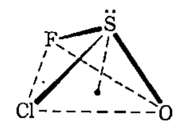
« لنسقط عموداً من كل ذرة الى المستوي وليمد هذا الخط الى مسافة مساوية في الاتجـــاه المعاكس للمستوي ثم لتتحرك الذرة الى نهاية الخط الآخر » فاذا نتج عند اجراء هذه العملية على كل ذرة في الجزيئة ترتيب مكافيء فان المستوي المستعمل هو مستو تماثلي .

ومـن الواضح ان الذرات الواقعـة في المستوي تكـون حالات خاصة لـكون عملية الانعكاس خـلال المستوي لاتعمـل على تحريك هذه الذرات على الاطلاق . ونتيجـة لذلـك ، ترتبط ايـة جزيئة مستوية لتأخذ في الاقل مستوياً تماثلياً واحداً ، هو المستـوي الجزيئي molecular plane . ومن النتائج المهمة الاخرى للتعريف هو تحديد عدد الانواع المختلفة من الذرات في الجزيئة التي تمتلك مستوياً تماثلياً . ويجب إن توجد جميع الذرات للعينة المعينة التي لاتقع في المستوي بأعداد زوجية لانه يجب ان يكون لـكل واحدة منها توأما في الجهة الثانية من المستوي ، وبالطبع ، قد يكون اي عدد من الذرات للنوعية المعنية في المستوي ، والابعد من ذلك اذا وجدت ذرة واحدة فقط للعينة المعينة في الجزيئة وجب ان تكون في كل مستو تماثلي قد تمتلكه تلك الجزيئة . وهذا يعني انه يجب ان تقع على خط التقاطع بين اثنين اواكثر من المستويات اوعند نقطة تقاطع ثلاثة مستويات اواكثر (اذا وجدت مثل هذه النقطة) لان هذه الذرة يجب ان تقع في جميع المستويات التماثلة في الوقت نفسه .

تمثل σ الرمز القياسي لمستوي التماثل ، ويستعمل هذا الرمز لعملية الانعكاس reflectin خلال المستوي .

ويجب ان يلاحظ بوضوح ان وجود مستوي تماثل واحد يعطي (اويحتاج . كما يقال عادة) عملية تماثلية واحدة . يمكن ان يلاحظ هنا ايضا (للاستعمال في المستقبل) ان تأثير تطبيق عملية الانعكاس نفسها مرتين افضى الى جلب جميع الذرات الى مواقعها الاصلية . وفي حين تعطي العملية σ ترتيباً مكافئاً للأصل ، يعطي تطبيق σ نفسهـا مرتين ترتيباً مساوياً للأصل . والآن ، يمكن الاشارة بصورة مناسبة الى التطبيق المتعاقـب للعملية عدد n ، σ مرة بكتابة σ^n ، ويمكن ايضا ان تكتب $\sigma^2 = E$ ، حيث يستعمل الرمز E ليمثل اي اتحاد للعمليات التي تأخذ الجزيئة الى ترتيب مكافيء للترتيب الاصلي . تسمى E ، اواي اتحاد للعمليات مساو E ، العملية المتطابقة *identity operation* ينبغي ان يكون واضحاً ان $\sigma^n = E$ حين يكون n زوجياً و $\sigma^n = \sigma$ حين يكون n فردياً .

لنأخذ الآن بنظر الاعتبار بعض الامثلة التوضيحية لمستويات التماثل في الجزيئات . في احدى النهايتين تقع الجزيئات التي لاتمتلك مستويات تماثلية على الاطلاق . مثل هذا الصنف العام يتكون من جزيئات غير مستوية تمتلك عدداً فردياً من جميع الذرات . من امثلة ذلك FClSO المبين أدناه



في النهاية الثانية تقع الجزيئات التي تمتلك عدداً لانهائياً من المستويات التماثلية . أي الجزيئات الخطية . لهذا فان أي مستوي يحتوي على المحور الجزيئي يكون مستوياً تماثلياً . ومن الواضح ان هناك عدداً لانهائياً من هذه المستويات . تقع معظم الجزيئات الصغيرة بين هاتين النهايتين . أي أن لها واحداً اوعدداً قليلاً من المستويات التماثلية . فاذا اخذنا عوضاً عن FClSO جزيئة Cl_2SO أو F_2SO فان هذه الجزيئات لها مستو تماثلي واحد يمر خلال ذرة الاوكسجين والكبريت عمودياً على مستوي ذرات الكلور والاوكسجين اومستوي ذرات الفلور والاوكسجين . تمتلك جزيئة الماء مستويين تماثلين : احدهما متساوٍ في الامتداد مع المستوي الجزيئي . ويشتمل الثاني على ذرة الاوكسجين (يجب أن يكونَ هكذا لوجود ذرة واحدة من هذا النوع) ويكون عمودياً على المستوي الجزيئي . يعمل تأثير الانعكاس خلال هذا المستوي الثاني على ترك ذرة الاوكسجين ثابتة وتبادل ذرات الهيدروجين . في حين يعمل الانعكاس خلال المستوي الاول على ترك جميع الذرات بدون ازاحة . تمتلك الجزيئة رباعية السطوح من نوع AB_2C_2 (مثل CH_2Cl_2)، مستويين تماثليين متعامدين ايضاً. يحوي الاول AB_2 ويترك الانعكاس من خلاله هذه الذرات الثلاث بدون ازاحة . في حين يعمل على تبادل ذرات الكاربون . ويحوي المستوي الثاني AC_2 ويعمل الانعكاس من خلاله على تبادل ذرات B فقط .

تمثل الجزيئتان NH_3 و$CHCl_3$ النوع الذي يحتوي على ثلاثة مستويات تماثلية . في حالة الامونيا . ينبغي ان يشتمل أي مستوي تماثلي على ذرة النتروجين وذرة واحدة اوجميع ذرات الهيدروجين .

ولما كانت جزيئة الامونيا غيرمستوية ، فلايوجدمستوي تماثلي يشتمل على ذرة النتروجين وجميع ذرات الهيدروجين الثلاث ، لذلك نبحث عن مستويات تشتمل على ذرة النتروجين وذرة هيدروجين واحدة وبشطر الخط بين ذرتي الهيدروجين الباقيتين . ومن الواضح وجود ثلاثة من هذه المستويات . تتشابه الوضعية في حالة $CHCl_3$ باستثناء ان ذرة الهيدروجين يجب ان تقع في المستويات التماثلية ، ايضاً .

تمثل جزيئة الامونيامثالاً واحداً للصنف العام من الجزيئات الهرمية AB_3 . لنلاحظ ماذا يحدث بعد تسطيح مثل هذه الجزيئة بدفع ذرة A الى الاسفل باتجاه مستوي

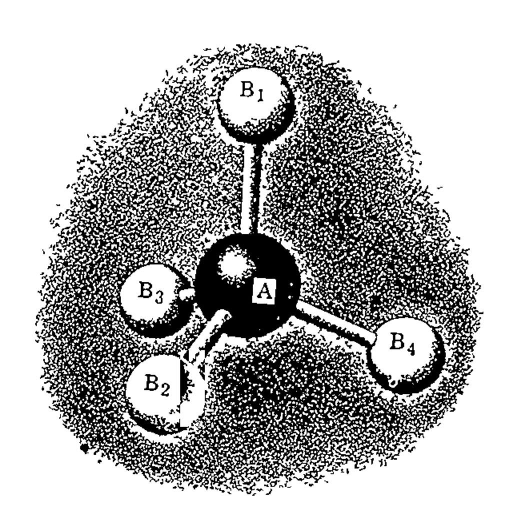
ذرات B الثلاث يسعي ان يلاحظ بسهولة ان ذلك لايشوه المستويات التماثلية الثلاثـــة حتى في حدود امتداد المستوي ولايدخل اية مستوياتتماثلية جديدة باستثناء حدود امتداد المستوي وحالما تصبح AB_3 مستوية يظهرمستوتماثلي رابع هو المستوي الجزيئي تمتلك الجزيئات والايونات من نوع AB_3 المستوية اربعة مستويات تماثلية : ثلاثة منها عمودية على المستوي الجزيئي ، ومثل هده الجزيئات عديدة ومهمة ، ومن الامثلة عـــلى دلك هاليدات البورون وايون الكاربونات وايون النترات وثلاثي اوكسيد الكبــريـــت

تمتلك النوعيات المستوية من نوع $[PtCl_4]^{2-}$ او $[AuCl_4]^-$ حمسـة مستويات تماتلية . احدها هو المستوي الحزيئي وهناك ايضاً مستوياں عمودياں عـــلى المستوي الجزيئي وعلى احدهما الآحر ويمران حلال ثلات ذرات واخيراً . يوجـــد مستوياں اصافياں عمودياں ايصاً على المستوي الحزيئي وعلى احدهما الآخر حيـــث يںصفاں روايا Cl—Pt—Cl او Cl—Au—Cl

تمتلك حريئة رباعي السطوح tetrahedral المنتظمة ستة مستويـــات تماتلية وباستخدام النظام العددي المبين في الشكل ادناه . يمكن تعيين هده المستويات بتعيين الذرات التيتحتويها تكون مستويات التماثل الحاوية على الذرات هـــي .

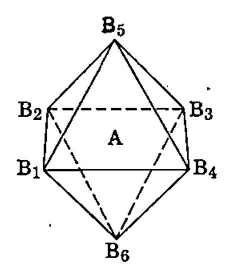
AB_1B_2 ، AB_1B_3 ، AB_1B_4 ،

AB_2B_3 ، AB_2B_4 ، AB_3B_4



يمتلك ثماني السطوح octahedron المنتظم تسعة مستويات تماثلية مبينة حسب النظام العددي في الشكل ادناه . توجد الثلاثة الاولى من النوع نفسه مثل المستويات التي تشتمل على التجمعات الآتية من الذرات :

$AB_2B_4B_5B_6$ ، $AB_1B_2B_3B_4$ ، $AB_1B_3B_5B_6$. وتوجد ستة مستويات اخرى من النوع الثاني يشتمل احدهما على AB_5B_6 وينصف الخطوط B_1-B_2 و B_3-B_4 ويشتمل على مستوآخر AB_1B_3 وينصف الخطوط B_2-B_5 و B_4-B_6 ، وهكذا .



3.4 مركز الانقلاب The Inversion Center

اذا امكن جلب الجزيئة الى ترتيب مكافيء بتغيير احداثيات (x, y, z) كل ذرة ، حيث يقع اصل الاحداثيات عند نقطة خلال الجزيئة ، الى $(-x, -y, -z)$ فان النقطة التي يقع عندها لاصل تسمى مركز التماثل اومركز الانقلاب . يمثل مركز الانقلاب وعملية الانقلاب بالرمز الايطالي i . مثل المستوي ، يمثل المركز عنصراً تنتج عنه عملية واحدة فقط .

قد يلاحظ أنه حين يوجد مركز الانقلاب توضع تحديدات لعدد الذرات جميعها ، اوجميعها باستثناء ذرة واحدة ، في الجزيئة . ولما كان المركز نقطة ، قد تكون ذرة واحدة عند المرلمز . واذا وجدت ذرة في المركز ، فان هذه الذرة تكون فريدة لانها الوحيدة في الجزيئة التي لاتزاح عند حدوث الانقلاب . يجب أن توجد جميع الذرات الاخرى بشكل ازواج لان كلاً منها لها توأم تتبادل معه عند حدوث الانقلاب . يتضح من ذلك عدم الحاجة للبحث عن مركز التماثل في الجزيئات التي تحتوي على عدد فردي من اكثر من نوعية واحدة من الذرات .

يمكن التعبير عن تأثير اجراء عملية الانقلاب لعدد n من المرات بشكل i^n ، اذ انه يلاحظ بسهولة ان $i^n = E$ حين يكون زوجيا n و $i^n = i$ حين يكون n فرديا .

ومن امثلة الجزيئات التي تمتلك مراكز انقلاب هي جزيئات AB_6 ثمانية السطوح و AB_4 المستوية وترانز $trans\ AB_2C_2$ المستوية وABA الخطية والاثلين والبنزين. وهناك مثالان للجزيئات المتماثلة التي لاتمتلك مراكز انقلاب ، هما $C_5H_5^-$ (مستو مخمسي) و AB_4 رباعي السطوح (حتى لو كانت A من المركز و B باعداد زوجية .

3.5 المحاور الحقيقية والدورانات الحقيقية :

قبل شرح المحاور المناسبة proper axes والدوران بطريقة عامة ، لنأخذ حالة خاصة . يرسم خط عمودي على مستومثلث متساوي الاضلاع يتقاطع في المركز الهندسي له ويمثل محور الدوران المناسب لذلك المثلث . وعند تدوير المثلث بمقدار 120 درجة $(2\pi/3)$ حول هذا المحور ينتقل الى ترتيب مكافيء ، وقد يلاحظ ان الدوران بمقدار 240 درجة $(2 \times 2\pi/3)$ يعطي الترتيب المكافيء ، ايضا .

ويمثل C_n الرمز العام لمحور الدوران المناسب ، اذ يشير الحرف السفلي n الـــى رتبة المحور ، حسب ماتعني الرتبة ، تمثل n اعلى قيمة بحيث يعطي الدوران خلال $2\pi/n$ الترتيب المكافيء ، وفي المثال السابق يكون المحور C_3 . وطريقة اخرى لتحديد معنى رتبة n للمحور بالقول : انها تمثل عدد المرات التي يتمكن بها اقل دوران يعطـــي الترتيب المكافيء والذي يجب ان يعاد ليعطي ترتيبا ليس من الضروري ان يكون مكافئا للاصل لكنه متشابه معه . يمكن توسيع معنى كلمة متشابه اذا اعطينا رقما معينا لكل قمة في المثلث ، وهكذا ، يمكن ملاحظة ان تأثير الدوران بمقدار $2\pi/3,\ 2 \times 2\pi/3$ و $3 \times 2\pi/3$ كالآتي :

يلاحظ ان الترتيبين : الثاني والثالث مكافئان للأول لخلوه من الترقيم (ليس حقيقياً وانما وضع لتوضيح فكرتنا للبناء) لايمكن تمييزهماعن الترتيب الاول . علماً بأنه بوجود الارقام يمكن التمييز بينهما . ولايمكن تمييز الترتيب الرابع عن الاول ليس فقط بدون الارقام ولكن بوجودها ايضاً . ولذلك فهوليس مكافئاً ولكنه مشابه .

يسمى المحور C_3 محوراً ثلاثي المرة threefold ايضاً . وعلاوة على ذلك يستخدم الرمز C_3 ليمثل عملية الدوران بمقدار 2π 3 حول المحور C_3 . ويستعمل للدوران بمقدار $2 \times 2\pi/3$ الرمز $C_3{}^2$. وللدوران $3 \times 2\pi/3$ الرمز $C_3{}^3$. رمزياً . يمكن كتابة $C_3{}^4 = C_3$ ولهذا فان العمليات C_3 و $C_3{}^2$ و $C_3{}^3$ هي عمليات منفصلة ومتميزة . ولما كان $C_3{}^3$ يعطي ترتيباً متشابهاً . يمكن كتابة ان $C_3{}^3 = E$.

بعد اخذ المثال . في اعلاه . بنظر الاعتبار يصبح من السهل قبول بعض التعاريف الاكثر تعميماً عن المحاور المناسبة والدورانات المناسبة . وبصورة عامة . يشار للمحور n مرة بالرمز C_n والدوران $2\pi\ n$ يمثل ايضاً بالرمز C_n ، ويمثل الدوران بمقدار $2\pi\ n$ الذي يعاد بالتعاقب عدد m من المرات بالرمز $C_n{}^m$.كذلك ، على أية حال $C_n{}^n = E,$ $C_n{}^{n+1} = C_n, C_n{}^{n+2} = C_n{}^2$. وهكذا .

في شرح مستويات التماثل ومراكز الانقلاب . ركزنا الاهتمام على حقيقة ان عملية واحدة فقط هي الانعكاس تنتج عن مستوي التماثل . وعملية واحدة فقط هي الانقلاب تنتج عن مركز الانقلاب . ويعطي المحور المناسب ذوالرتبة n عدد n من العمليات . مثل

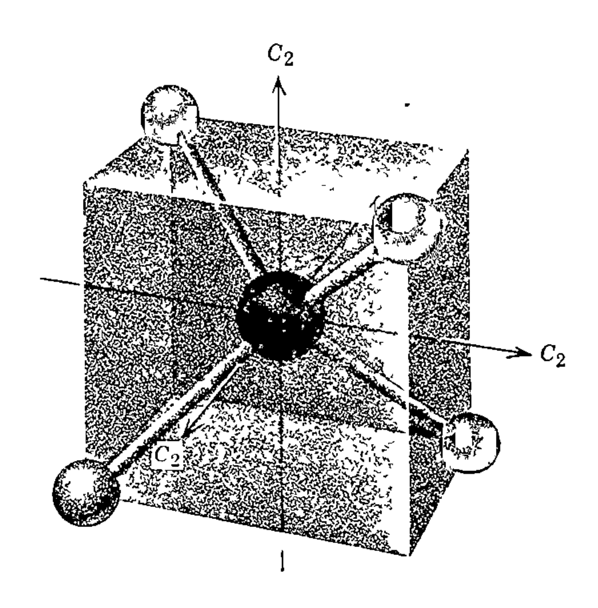
$$C_n, C_n{}^2, C_n{}^3, \ldots, C_n{}^{n-1}, C_n{}^n(= E)$$

تُعنى النتيجة العامة الاخيرة لوجود محور C_n بضرورة وجود اعداد معينة من كل نوعية ذرية في الجزيئة تحتوي على هذا المحور . ومن الطبيعي أن أية ذرة تقع على المحور المناسب التماثلي لاتزاح بأي نوع من الدوران حول هذا المحور . وهكذا ، قد يكون أي عدد . زوجي اوفردي ، من كل نوعية ذرية يقع على المحور (ما لم تعمل عناصر تماثلية اخرى على ادخال التحديدات) . فاذا وقعت ذرة واحدة لنوعية معينة بعيداً عن المحور C_n . وجب ان يكون اوتوماتيكياً $n - 1$ اكثر او n من هذه الذرات لانه عند تطبيق C_n بالتعاقب لعدد n من المرات تنتقل الذرة الاولى الى عدد كلي n من النقاط المختلفة . ولما كانت الذرات غير متشابهة على الاطلاق ، وجب البدء بعدد $n - 1$ من النقاط ، وتكون الترتيبات الجديدة غير متكافئة ، اذ يعني ذلك ان المحور ليس محور C_n التماثلي ، على عكس الفرضية الاصلية .

ويمثل الرمز C_n^m الدوران بمقدار $m \times 2\pi\ n$. لناخذ بنظر الاعتبار العمليـــة C_4^2 التي هي احدى العمليات الناتجة من المحور C_4 . وتتمثل هذه العملية بالدوران $2 \times 2\pi\ 4 = 2\pi\ 2$ وعليه يمكن ان تكتب بشكل C_2 . بصورة مشابهة . من بيـــن العمليات الناتجة عن المحور C_6 نجد C_6^2, C_6^3, C_6^4 التي يمكن ان تكتب بشكل C_3, C_2, C_3^2 . على التوالي . في الغالب . تكتب العملية C_n^m باخذ الاجزاء $(m\ n)$ في $(m'n)2\pi$ بنظر الاعتبار التي تسمى اوطأ الحدود . ينبغي ان يكون القاريء على علم بهذه الطريقة ، فمثلا يتشابه الترتيب $C_6, C_3, C_2,$ C_3^2, C_6^5, E بالمعنى مع $C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_6^6$

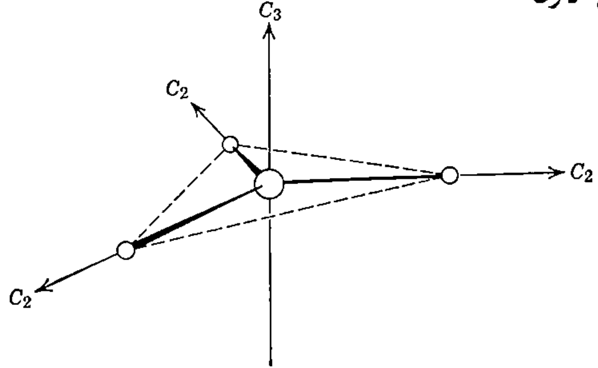
ولناخذ الان بعض الامثلة التوضيحية المختارة من انواع الجزيئات التي تصادف ، بصورة شائعة . مرة ثانية ، يمكن ان نبدا باعتبار حالتين قصويين . هناك عدد مـــن الجزيئات لاتمتلك محاور دورانية مناسبة ، فمثلا لايمتلك FClSO ذلك . (في الحقيقة ، يعد FClSO مثالا اختياريا ، لانه – كما لاحظنا سابقا – لايمتلك عـــلى الاطلاق اي نوع من عناصر التماثل) وكذلك لايمتلك كل من Cl_2SO او F_2SO محور الدوران المناسب . وفي الحالة الثانية ، الجزيئات الخطية التي تمتلك محور الدوران المناسب ∞ – مرة على استقامة واحدة مع المحاور الجزيئية ، ونظرا لوقوع جميع الذرات في الجزيئة الخطية على هذا المحور . فان الدوران في اية زاوية كانـــت (ولهذا بجميع الزوايا ، عدد لانهائي) يعطي ترتيباً غير مميز عن الاصل . مرة ثانية ، كما في حالة المستويات التماثلية ، تمتلك معظم الجزيئات الصغيرة محوراً واحدا او محاور قليلة ذات رتب واطئة ، بصورة عامة .

يعد كل من H_2O , CH_2Cl_2 من بين الامثلة للجزيئات التي تمتلك محوراً احادياً من الرتبة الثانية . وليس هناك جزيئات تمتلك محورين ثنائيين المرة . وسنبين – فيمـــا بعد – ان ذلك من المستحيل رياضياً ، هناك عدة امثلة للجزيئات التي تمتلك ثلاثة محاور ثنائية المرة ، مثال : الاثلين ، اذ يكون C_2 واحداً على استقامه واحدة مع محور C—C والثاني عمودياً على مستوي الجزيئة وينصف خط C—C ، والثالـــث عمودياً على المحورين الاولين ويتقاطع معهما عند منتصف المسافة على خط C—C . كذلك ، تمتلك الجزيئة ذات بنية ثماني السطوح المنتظم ثلاثة محاور ثنائية المرة ، كما هو مبين في الشكل في ادناه .



وتعد المحاور ثلاثية المرة شائعة تماماً ، اذ تمتلك جزيئات AB_3 الهرمية والمستوية محاور مناسبة ثلاثية المرة تمر خلال الذره A وعمودية على مستوي ذرات B الثلاث. وتمتلك الجزيئة AB_4 رباعية السطوح اربعة محاور ثلاثية المرة يمر كل منها خلال الذرة A واحدى ذرات B وتمتلك جزيئة AB_6 ثمانية السطوح اربعة محاور ثلاثية المرة ايضاً يمر كل منها خلال مراكز اثنين من الاوجه المثلثية المتعاكسة والذرة A

تمتلك جزيئة AB_3 المستوية ثلاثة محاور ثنائية المرة عمودية على المحور ثلاثي المرة، كما هو مبين في الشكل ويدل وجود محور C_3 ومحور واحد من C_2 عمودي عليه على ان محوري C_2 الاخرين يجب ان يوجدا عند الزاويتين $2\pi/3$ و $4\pi/3$ وينتج محور C_2 الثاني عن الاول عند اجراء دوران C_3 ، وعند اجراء دوران $C_3{}^2$ ينتج محور C_2 الثالث عن الاول



من المفضل عند هذه النقطة اعطاء شرح كامل لتأثير العمليات $C_n, C_n^2, \ldots, C_n^{n-1}$ في حرف عناصر التماثل الاخرى . وتعّد المستويات والمحاور عناصر التماثل الاخرى ذات الاهمية . ويكون الشرح كافيا ايضاً اذا حدد بالنسبة للمحاور العمودية على محــــور الدورانات المكررة replication والمستويات الحاوية على محور الدورانات المكررة . ويعد المستوي العمودي على محور الدورانات المكررة غير مكرر لان جميع الدورانات تحدث من خلال نفسها . ومع انه يمكن اعطاء شرح كامل . لكن الاكثر فائدة أخذ كل واحد من المحاور المتكررة التي يمكن مصادفتها عملياً $(C_n, 1 < n \leqslant 8)$ بصورة منفصلة .

يتحول المحور العمودي على المحور C_2 أو على المستوى الذي يحوي C_2 ليعطي نفسه عند اجراء عملية C_2 . لذلك ليس هناك حاجة الى وجود محاور او مستويــات اكثر من النوع نفسه في هذه الحالة . لاحظنا انه ينتج محوران متشابهان من محــور واحد عمودي على محور C . ويصح ذلك ايضا بالنسبة لمستوي التماثل الحاوي على محور C_3 .من الممكن ايضاً التعامل مع C_5 او C_7 (وفي الحقيقة . اي C_n حين يكون n عدداً فردياً) لانها جميعاً تسلك بالطريقة نفسها . يمكن جعل محور عمودي على محور C_5 أو C_7 او على المستوي الحاوي C_5 أو C_7 يعطي اربعة او ستة محاور ومستويات منفصلة ومتميزة بواسطة العمليات التي يهيؤها محور C_5 او C_7 .

للحالات التي يكون فيها n في C_n زوجياً تصبح النتائج أقل دقة . لنفترض ان هناك محوراً واحدا $C_2(1)$ عمودياً على المحور C_4 فعند اجراء دوران C_4 . يدور $C_2(1)$ بمقدار $2\pi/4$ ، وهكذا ، ينتج محور C_2 آخر ، $C_2(2)$. وعند اجــراء دوران $C_4^2(=C_2)$ حول محور C_4 يتحول $C_2(1)$ ليعطي نفسه وكذلك C_2 (2) . تحوّل عملية C_4^3 $C_2(1)$ الى $C_2(2)$ و $C_2(2)$ الى $C_2(1)$. ونظراً لان C_4^2 يمثل حقيقة C_2 و C_4^3 عبارة عن C_4 فقط يتبع بالمحور C_2 ، فان المحور C_4 يحتاج الى ان يصاحب المحور $C_2(1)$ بمحور مثله وليس بثلاثة محاور اخــــرى .

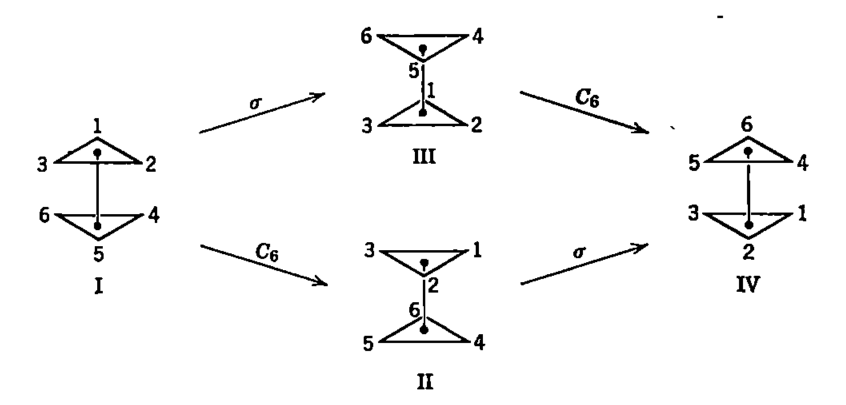
تصح ايضاً المناقشة المشابهة بالنسبة للمستويات . في حالة . C_6، باستخدام المناقشة المناقشة نفسها ، يلاحظ انه اذا وجد محور واحد عمودي على C_6 اومستو واحد يحوي C_6 ، وجب ان يصاحب باثنين اضافيين من النوع نفسَه . بصورة متشابهة يعمل المحور C_8 على تكرار محور C_2 العمودي عليه بطريقة ليعطي اربعة من محاور C_2 .

وللمضي في اعطاء الامثلة عن المحاور المناسبة في الجزئيات النموذجية . يمكن اخذ ايون $PtCl_4^{2-}$ المستوي الذي يمتلك المحور C_4 عمودياً على مستوي الايون واربعة محاور من C_2 واقعة في مستوي الايون . ويمتلك ايون سايكلوبنتا داينيل (cyclopentadienyl) السالب . $C_5H_5^-$. المحور C_5 عمودياً على المستوي الجزيئي وخمسة من محاور C_2 واقعة في هذا المستوي . ويمتلك البنزين المحور C_6 ومجموعتين من ثلاثة محاور من C_2 . ومن المحتمل ان الجزيئة الوحيدة المعروفة التي تحتوي على المحور C_7 هي ايون $[C_7H_7]^+$. المستوي . ايون tropylium . ومن الأمثلة عن الجزيئة التي تمتلك المحور C_8 هو $(C_8H_8)_2U$ (يورانوسين . uranocene).

3.6 المحاور غير الحقيقية والدورانات غير المناسبة

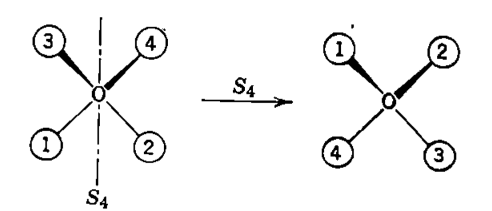
يمكن النظر الى الدوران غير المناسب في انه يحدث في خطوتين : يحدث في اولهما دوران مناسب ثم انعكاس خلال المستوي العمودي على محور الدوران . يسمى المحور الذي يحدث ذلك حوله بمحور الدوران غير الحقيقي . او بصورة اكثر اختصاراً المحور غير المناسب . ويشار اليه بالرمز S_n . اذ تمثل n الرتبة . كذلك يشار الى عملية الدوران غير المناسب بمقدار $2\pi/n$ بالرمز S_n . من الواضح ان S_n يوجد اذا وجد محور C_n ومستوي . عمودياً بصورة مستقلة . والأهم من ذلك امكانية وجود S_n حين لايوجد C_n ولامستوي σ عمودياًبصورةمنفصلة.

من المحتمل انه يمكن التأكيد على ذلك بصورة جيدة بأخذ المثال الاتي : لنأخذ بنظر الاعتبار الايثان في ترتيب متعاقب (staggered) وليحدد خط C—C محور C_3 . لكن بالتأكيد ليس المحور C_6 . كذلك لايوجد مستوي تماثلي عمودي على المحور C_3 . مع ان S موجود . كما هو مبين في الشكل . لاحظ ان II ، III مكافئين لاحدهما الآخر ولكنهما ليس مكافئين الى I . اي ان لا σ ولا C_6 يمثلان عملية تماثلية . لكن اتحادهما في اي من الرتبتين . يسمى S_6 . هو عملية تماثلية لانه يعطي IV الذي يكون مكافئاً الى I .



سنبين فيما بعد انعمليات الدوران والانعكاس في المستوي العمودي على محـور الدوران تعطي دائما النتيجة نفسها بغض النظر عن الرتبة التي تحدث فيها .وهكذا ، لايحتاج تعريف الدورانغير المناسب الى تعيين الرتبه .

من الامثلة الاخرى المهمة لوجود المحاور والدورانات غير المناسبة ، جزيئة رباعي السطوح المنتظم ، لقد لاحظنا بالفعل في الفقرة 3.5 ان ربا السطوح بمتلـــك ثلاثة محاورمن نوع C_2 ، يمثل الان كل واحد من هذه المحاورفي ان واحد محور S_4 ، كما هو مبين في الشكل الاتــي :



تنتج عن العنصر S_n بصورة عامة مجموعة من العمليات $S_n, S_n^2, S_n^3, \ldots$ من ناحية اخرى ، ينبغي ملاحظة بعض المظاهر المهمة لهذه العمليات .هناك اختلافات في المجموعات الناتجة لقيم n. الزوجية والفردية ، ولهذا ستؤخذ هاتان الحالتان بصورة منفصلة . لنفترض ان محور S_n على استقامة واحدة مع المحور z للنظام الاحداثي ، ويشار الى المستوي الذي يكون فيه الانعكاس جزءا من العملية S_n بالمستوي xy .

تنتج عن المحور غير الحقيقي ، S_n ، ذو الرتبة الزوجية مجموعة من العمليات S_n, $S_n^2, S_n^3, \ldots, S_n^n$.لنبين اولا ان (حين يكون n زوجيا) $S_n^n = E$ يشير S_n^n الى اجراء العمليات $C_n, \sigma, C_n, \sigma,$ .....حتى يصبح عدد مـرات

اجراء C_n و σ مساويا n .ولما كان n عددا زوجياً . مثلت اعادة σ عدد n من المرات يمثل عملية متطابقة . ولهذا $S_n^n = C_n^n$.لكن C_n^n هي E ايضا: لذلك فان $S_n^n = E$. $S_n^{n+1} = S_n$; $S_n^{n+2} = S_n^2$. وهكذا .والان وعلى ضوء ماتقدم يجب ان يكون S_n^m مساويا C_n^m حين يكون m زوجياً .وهكذا . ففي اية مجموعة من العمليات الناتجة من S_n ذي الرتبة الزوجية . فان بعضا من S_n^m يمكن كتابتها بطرق اخرى .لنأخذ مثـلاً المجموعة $S_6 . S_6^2 . S_6^3 . S_6^4 . S_6^5 . S_6^6 . S_6$. لايمكن كتابته طريقة اخرى. $S_6^2 = C_6^2 = C_3 . S_6^3 = S_2 = i. S_6^4 = C_3^2$. S_6^5 لايمكن كتابته باية طريقة اخرى . $S_6^6 = E$.لهذا فان المجموعة الكاملة من العمليات الناتجة عن العنصر S_6 يمكن كتابتها : $S_6 . C_3 . i. C_3^2 . S_6^5 . E.$

وبعد كتابة المجموعة بهذه الطريقة . يمكن بسهولة عمل ملاحظة مفيدة اخرى .تحتوي هذه المجموعة على $C_3 . C_3^2 . E.$ وهي العمليات الناتجة عن المحور C_3 . و هكـذا فان وجود المحور S_6 يحتاج اوتوماتيكيا الى وجود المحور C_3 .وعلى العموم . من السهولة بمكان مـلاحظة ان وجود المحور S_n ذي الرتبة الزوجية يحتاج دائما الى وجود المحور $C_{n/2}$

لننتقل الان الى المحاور غير المناسبة ذات الرتب الفردية .من اهم خواص هذه المحاور هو ان S_n ذا الرتبة الفردية يحتاج الى وجود C_n و σ العموديين عليه بصورة مستقلة، اذ يمكن اثبات ذلك بسهولة .ينتج عن العنصر S_n العمليات $S_n . S_n^2 . S_n^3 . S_n^4 . \ldots$ لنختبر العملية S_n^n حين يكون n فرديا اذ يجب ان يكون لها التأثير نفسه كما في حالة تطبيق C_n^n المتبعة بواسطة $\sigma^n = \sigma$ ،ولكن لما كان $C_n^n = E,$ نلاحظ ان $S_n^n = \sigma$. بمعنى اخر: ان العنصر S_n يعطي العملية التماثلية σ .اما اذا وجدت العملية التماثلية σ فيجب ان يكون المستوي الذي يشير اليها عنصراً تماثليا .والان تحتاج العملية S_n لجعل الانعكاس في المستوي σ . وهكذا ، يحول الترتيب I الى ترتيب اخر، II ، ومـن

ثم الدوران بمقدار $2\pi/n$. وهكذا يحول II الى III .ولكون S_n عمليـة تماثلية . وجب ان يكون I و III ترتيبين متكافئين .وحين يكون n فردياً . فان σ نفسها عملية تماثلية . ولهذا يكون II مكافئاً ايضاً الى I . ويتبع ان II مكافـيء الى III .ويلاحظ ان الدوران بمقدار $2\pi/n$ قد نقل II الى ترتيب مكافيء . III . وهكذا . فان عملية C_n هي ايضاً عملية تماثلية بمضمونها .

للحصول على معلومات اوسع عن المحاور غير المناسبة فردية الرتبة . نأخذ بنظـر الاعتبار عدد العمليات المميزة الناتجة بواسطة بعض المحاور . مثل S_5 . يبدأ التسلسل $S_5 . S_5^2 . S_5^3 . S_5^4 \ldots$ باستخدام العلاقات والاصطلاحات التي طورت سابقا .

ويمكن كتابة بعض من هذه العمليات المعينة بطرق متعاقبة ، كالاتي :

$S_5 = C_5$ ثم σ او σ ثم C_5

$S_5{}^2 = C_5{}^2$

$S_5{}^3 = C_5{}^3$ ثم σ

$S_5{}^4 = C_5{}^4$

$S_5{}^5 = \sigma$

$S_5{}^6 = C_5$

$S_5{}^7 = C_5{}^2$ ثم σ

$S_5{}^8 = C_5{}^3$

$S_5{}^9 = C_5{}^4$ then σ

$S_5{}^{10} = E$

$S_5{}^{11} = C_5$ then σ

يلاحظ ان لكل من S_5 الى S_5^{1j} (بصورة عامة ، S_n الى $S_n{}^{2n}$) تكون العمليات جميعها مختلفة . لكنها تبدأ عند $S_n{}^{2n+1}$ باعادة بدء التسلسل .ومن بين العمليات العشر . يمكن التعبير عن اربع زائداً E فقط بشكل عملية احادية بأستخدام الرموز $S_5{}^n$ ، في حين ان العمليات الخمس الاخرى يمكن ان تكتب بشكل $C_5{}^n$ او بشكل σ . وهكذا . توجد عمليات (مع العلم انها يمكن ان تكمل بأستعمال $C_5{}^n$ و σ على التعاقب) لايمكن تمثيلها بشكل عمليات احادية بأية طريقة اخرى غير $S_5{}^n$.كذلك يلاحظ بصورة عامة . ان العنصر S_n حين يكون n فرديا ينتج عدد $2n$ من العمليات .

3.7 نوانج ضرب عمليات التماثل

Products of Symmetry Operations

في الفقرات 3.3 الى 3.6 شرحنا في الغالب التساؤل عن كيفية تمثيل محصلة تأثير تطبيق عملية تماثلية واحدة بعد الاخرى على الجزيئة ، لكن بطريقة محدودة فقط نشرح في هذه الفقرة هذا التساؤل بالنسبة لمدى اوسع من الامكانيات .

نستحدث اولا اصطلاحات مختصرة للقول بان « العملية X تجرى اولاً ومن ثم العملية Y . لتعطي محصلة التأثير نفسه كما في حالة اجراء عملية واحدة Z . ويمثل ذلك بالرموز ، كالاتي : $YX = Z$

لاحظ ان الترتيب الذي تجرى فيه العمليات هو الترتيب الذي تكتب به من اليمين الى اليسار. اي ان YX يعني X اولا ومن ثم Y. وبصورة عامة . تنتج عن الترتيب اختلافات بالرغم من ان هناك بعض الحالات لاتحدث فيها هذه الاختلافات . وعندما تكون نتيجة التسلسل XY هي نفسها مثل نتيجة التسلسل YX . يقال : ان العمليتين Y و X متبادلتان .كذلك من المعتاد التكلم عن العملية التي تعطي النتيجة نفسها كما يفعل التطبيق المتعاقب لعمليتين اخريين او اكثر بشكل ناتج العمليات الاخرى .

تتمثل احدى الطرق للتقرب من مسألة ايجاد عملية واحدة تنتج من عمليتين اخريين على اساس نقطة عامة لها الاحداثيات $[x_1, y_1, z_1]$. وعند تطبيق عملية معينة ، تزاح هذه النقطة الى موقع جديد ذي الاحداثيات $[x_2, y_2, z_2]$. واذا طبقت عملية اخرى ، تزاح النقطة ثانية بحيث تصبح الاحداثيات الان $[x_3, y_3, z_3]$. ان محصلة تأثير تطبيق عمليتين متعاقبتين هي ازاحة النقطة من $[x_1, y_1, z_1]$ الى $[x_3, y_3, z_3]$ والان نبحث عن طريقة لاكمال ذلك بخطوة واحدة ، وتكون العملية التي تفعل ذلك ناتج العمليتين الاوليين .

لنوضح هذه الطريقة باثبات التعريف المبين سابقا وهو ، اذا وجد محوران ثنائيا المرة بزوايا قائمة بينهما ، فمن الضروري وجود محور ثالث بزوايا قائمة عليهما .لنفترض ان المحورين المعينين يتطابقان مع المحورين x و y ، ويمكن الاشارة اليهما بشكل $C_2(x)$ و $C_2(y)$. وبتطبيق $C_2(x)$ اولا ومن ثم $C_2(y)$ على النقطة العامة ، تحدث التحولات الاتية لا حداثياتها :

$$[x_1, y_1, z_1] \xrightarrow{C_2(x)} [x_1, -y_1, -z_1] \xrightarrow{C_2(y)} [-x_1, -y_1, z_1]$$

اي ان قيمة x_3 هي x_1 وقيمة y_3 هي y_1 وقيمة z_3 هي z_1 . واذا طبقنا الان عملية $C_2(z)$ على النقطة العامة ، فانها تزاح الى $[-x_1, -y_1, z_1]$ وهكذا ، يمكن ان نكتب .

$$C_2(y)C_2(x) = C_2(z)$$

ومن هنا ، كلما وجد $C_2(x)$ و $C_2(y)$ وجب ان يوجد $C_2(z)$ ايضا لانه يمثل ناتجهما .

وهذا مثال ثان على ان وجود عنصرين تماثليين قد يحتاج اوتوماتيكيا الى وجود عنصر ثالث ، نأخذ بنظر الاعتبار الحالة التي تمتلك محور C_4 ومستويا واحداً يحتوي عليه .لاحظنا سابقا انه ينتج عن عملية C_4 مستوي ثاني من المستوي الاول بزوايا

قائمة عليه ويصح ايضا ، على قلة وضوحه ، انه عند وجود المحور C_4 وأحد هــذه المستويات ، يجب ان يوجد ايضاً مستو ثان يحتوي على C_4 بزاوية مقدارها 45° درجة مع المستوي الاول . ويمكن اثبات ذلك بالطريقة التي اتبعت عادة .ويعط تأثير انعكاس النقطة العامة $[x_1, y_1, z_1]$ خلال المستوي xz كالاتـي :

$$\sigma(xz)[x_1, y_1, z_1] \rightarrow [x_1, -y_1, z_1]$$

في حين يعطى تأثير دوران C_4 باتجاه عقرب الساعة حول المحور z على هذه النقطة كــالاتــي :

$$C_4(z)[x_1, y_1, z_1] \rightarrow [y_1, -x_1, z_1]$$

من هذه العلاقات يمكن ايجاد تأثير التطبيق المتعاقب لكل من $\sigma(xz)$ ومــن ثم $C_4(z)$. كالاتــي :

$$C_4(z)\sigma(xz)[x_1, y_1, z_1] \rightarrow C_4(z)[x_1, -y_1, z_1] \rightarrow [-y_1, -x_1, z_1]$$

لنأخذ الان تأثير انعكاس النقطة خلال المستوي σ_d الذي يحتوي ايضا على المحور z وينصف الزوايا بين المحورين $x-$ و$y+$ والمحورين $x+$ و $y-$.ويكون هــذا التحــول كالاتــي :

$$\sigma_d[x_1, y_1, z_1] \rightarrow [-y_1, -x_1, z_1]$$

ويلاحظ أن :

$$C_4(z)\sigma(xz) = \sigma_d$$

اذ يعني ذلك أن وجود $C_4(z)$ و $\sigma(xz)$ يحتاج اوتوماتيكياً الى وجود σ_d . وينتج من دوران C_4 من σ_d مستو اخر σ_d' يمر من خلال الربعين : الاول والثالث . والنتيجة الاخيرة هي انه اذا وجد مستو واحد يحتوي على المحور C_4 . فان هناك اوتوماتيكياً مجموعة من أربعة مستويات .

ومن الممكن أن نبين بطريقة مشابهة جداً انه اذا وجد المحوران $C_4(z)$ و $C_2(y)$ وجب وجود محور C_2 الذي يقع في الربعين : الاول والثالث من المستوي xy عنــد زاوية45 درجة على $C_2(y)$. ونترك ذلك تمريناً للحل .

ويمـكن ايضاً تطبيق اختبار ازاحة النقطة العامةلتبين العلاقة المتبادلة ، فمثلاً ، يكون $\sigma(xy)$ و $C_2(z)$ متبادلين . وهكذا ، يمكن كتابة . باستعمال اشارات تستخدم $\bar{x}$ بدلاً من $-x$, $\bar{y}$ بدلاً من $-y$ و $\bar{z}$ بدلاً من $-z$:

$$C_2(z)[x, y, z] \rightarrow \quad [\bar{x}, \bar{y}, z]$$
$$\sigma(xy)[x, y, z] \rightarrow \quad [x, y, \bar{z}]$$
$$C_2\sigma[x, y, z] \rightarrow C_2[x, y, \bar{z}] \rightarrow [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$$

و

$$\sigma C_2[x, y, z] \rightarrow \sigma[\bar{x}, \bar{y}, z] \rightarrow [\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}]$$

يلاحظ ايضاً ان الناتج في كل حالة يكون مكافئاً الى i .

في الامثلة المبينة في أعلاه حيث تلاحظ فقط دورانات C_2 و C_4 وبعض انواع المستويات المعينة ذات الاهمية يكون تحول الاحداثيات $[x, y, z]$ الى $[x, \bar{y}, \bar{z}]$ بواسطة دوران ثنائي المرة حول المحور x ، مثلاً ، واضحاً بدرجة كافية. كذلك يكون واضحاً ان الدوران رباعي المرة حول المحور x يعمل على تحول الاحداثيات الـــى $[x, \bar{z}, y]$. كذلك من السهل ، بالبحث ، ملاحظة تأثير عملية الانقلاب ، وهو الدوران غير المناسب بمقدار $2\pi/2$ او $2\pi/4$ وانعكاس في المستوي $xy, xz,$ او yz او المستوي الذي يدور بمقدار 45 درجة عن هذه المستويات وعلى اية حال ، ليس من السهل التعامل مع تأثير التحولات بعمليات تماثلية اكثر عموماً ، مثل الدوران بمقدار $m2\pi/n$ او $2\pi/n$ والانعكاسات في المستويات غير المستويات التي تم ذكرها ، بواسطة الطرق البسيطة والترقيم المستعمل في اعلاه. ولهذا فان الشرح الابعد لهذا الموضوع يستعمل بعض الطرق الهندسية وطرقاً اكثر قوة للمصفوفات الجبرية التي ندخلها في الفصل الرابع .

3.8 عناصر التماثل المتكافئة والذرات المتكافئة :

اذا حول عنصر تماثل A الى العنصر B بعملية ناتجة عن عنصر ثالث X ، فمن الممكن تحويل B الى A بتطبيق X^{-1} ، ويقال للعنصرين A و B بأنهما متكافئان . واذا امكن تحويل A الى عنصر ثالث C ، فستكون هناك طريقة لتحويل B الى C ايضاً ، وتكون العناصر الثلاثة A و B و C مجموعة متكافئة . على العموم ، يقال لاية مجموعة من عناصر التماثل المختارة ، التي يمكن تحويل أي منها الى اي وكل واحد آخر من اعضاء هذه المجموعة بتطبيق بعض من عمليات التماثل : انها مجموعة من عناصر تماثلية متكافئة .

وعلى سبيل المثال ، في مستوي الجزيئة المثلثية مثل BF_3 ، يمكن تحويل كل واحد من محاور التماثل ثنائية المرة الواقعة في المستوي الى التطابق مع كل من المحاور الاخرى

بالدورانات $3\ 2\pi \times 2$ او $3\ 2\pi$. التي تمثل عمليات تماثلية. وهكذا. يقال لجميع المحاور الثلاثة ثنائية المرة بأنها متكافئة الواحد مع الاخر.

ويوجد في جزيئة AB_4 ذات بنية المربع المستوي اربعة محاور ثنائية المرة في المستوي الجزيئي. يقع اثنان منها C_2 و C_2' على طول المحاور BAB وينصف الاثنان الآخران C_2'' و C_2''' زوايا BAB . وتحتوي مثل هذه الجزيئة على اربعة (مستويات تماثلية ايضاً كل واحد منها عمودي على المستوي الجزيئي ويتقاطع معه على طول احد المحاور ثنائي المرة. والآن من السهل ملاحظة امكانية تحويل C_2 الى C_2' والعكس هو الصحيح. وتحويل C_2'' الى C_2''' والعكس هو الصحيح. بالدوران حول محور رباعي المرة وبالانعكاس في المستويات التماثلية المذكورة. ولكن ليست هناك طريقة لتحويل C_2 او C_2' الى C_2'' او C_2''' او بالعكس. وهكذا. يكون C_2 و C_2' مجموعة محاورواحدة متكافئة. ويكون C_2'' و C_2''' مجموعة اخرى بصورة مشابهة. ويكون اثنهان من المستويات متكافئين ولكن ليس لاي من المحورين الآخرين اللذين يكونان متكافئين ايضاً.

ومن التوضيحات الاخرى لعناصر التماثل المتكافئة وغير المتكافئة. قد يلاحظ ان جميع مستويات التماثل الثلاثة لجزيئة BF_3 العمودية على المستوي الجزيئي متكافئة. كما في حالة المستويات الثلاثة في الامونيا. في حين يكون المستويان في جزيئة الماء غير متكافئين. ويمكن تقسيم المحاور الستة ثنائية المرة الواقعة في مستوي جزيئة البنزين الى مجموعتين من المحاور المتكافئة. وتحتوي احدى المجموعتين على ذرات الكاربون المتقابلة وتحتوي المجموعة الثانية على الذرات التي تنصف الحافات المتقابلة للشكل المسدسي.

الذرات المتكافئة في الجزيئة هي الذرات التي يمكن ان تتبادل بعضها مع البعض الآخر بواسطة عمليات التماثل. طبيعياً. يجب ان تكون الذرات المتكافئة من النوعية الكيميائية نفسها. وتشتمل امثلة الذرات المتكافئة جميع ذرات الهيدروجين في الميثان والايثان والبنزين او البروبان الحلقي. جميع ذرات الفلور في سداسي فلوريد الكبريت وجميع ذرات الكاربون والاوكسجين في $Cr(CO)_6$. ومن امثلة الذرات المتشابهة كيميائياً والتي لاتكون متكافئة في المحيط الجزيئي هي ذرات الفلور الواقعة في القمم والذرات الاستوائية في جزيئة PF_5 . وليست هناك عملية تماثلية ممكنة لهذه الجزيئة حيث لايمكن تبادل ذرات الفلور هذه. وتكون ذرات الكاربون والهيدروجين α و β للنفثالين غير متكافئة. وتكون جميع ذرات الكاربون الست للهكسان الحلقي

متكافئة في ترتيب الكرسي chair configuration ولكن هناك اربع مختلفات عن الاثنتين الاخريين في ترتيب القارب boat configuration

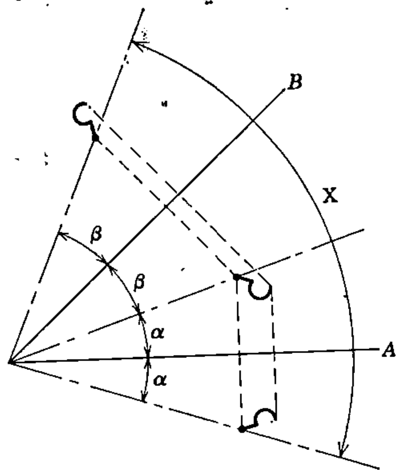
3.9 العلاقات العامة بين عناصر التماثل والعمليات :

نقدم هنا بعض القواعد المفيدة والعامة جداً حول كيفية ارتباط عناصر التماثل العمليات . ويتعامل ذلك مع الطريقة التي يتطلب فيها وجود عنصري تماثل الى وجود عناصر اخرى مع العلاقات التبادلية . وقد قدمت بعض التعاريف هنا بدون اثبات ، اذ ينبغي على القاريء ان يبذل جهداً كبيراً لاثباتها .

النواتج :

1ـ يجب ان يكون ناتج دورانين مناسبين دوراناً مناسباً . واذا امكن استحداث الدورانات من دمج الانعكاسات (انظر : القاعدة الثانية) ، فان العكس مستحيل . وقد تم اختيار الحالة الخاصة $C_2(x)C_2(y) = C_2(z)$ (في الفقرة 3.7) .

2ـ يكون ناتج انعكاسين ، في المستويين A و B. ، متقاطعين عند زاوية ϕ_{AB} دوراناً بمقدار $2\phi_{AB}$ حول المحور المحدد بخط التقاطع . ويعد الاثبات الهندسي ابسط الاثباتات لذلك ، كما هو مبين في الشكل 3.1 ، ومن الواضح ان لهذه القاعدة بعض النتائج بعيدة المثال . فاذا كان المستويان منفصلين بزاوية ϕ_{AB} ، فمن الضروري وجود المحور C_n ، $n = 2\pi/2\phi_{AB}$. ويجب ان تكون n هنا عدداً صحيحاً ويؤكد المحور C_n وجود عدد n من مثل هذه المستويات ، وهكذا ، يتضمن المستويان المجموعة الكلية من العمليات التي تعين وجود مجموعة C_{nv} (انظر تحت) .



الشكل 3.1 الاثبات الهندسي يكمن في احتياج مستويي الانعكاس A و B الى وجود المحور C_n على طول خط تقاطعهما مع $n = 2\pi/2\phi_{AB}$. $\phi_{AB} = \alpha + \beta$, $X = \alpha + \alpha + \beta + \beta = 2(\alpha + \beta)$, $\therefore X = 2\phi_{AB}$

3ـ عند وجود محور دوراني . C_n . ومستو يحتويه . يجب وجود عدد لمثل هذه n المستويات منفصلة بزوايا $2\pi\ 2n$.يتبع ذلك من القاعدة الثانية .

4. يعد ناتج دورانين من C_2 حول محور يتقاطع بزاوية مقدارها θ دوراناً بمقدار 2θ حول محور عمودي على مستوي محاور C_2 . ويمكن اثبات ذلك هندسياً بشكل مشابه للشكل 3.1 . كذلك يتضمن حاجة محور C_n وأحد محاور C_2 العمودية الى وجود مجموعة n من محاور C_2 وبذلك يتولد ماسنعرفه قريباً في شكل مجموعة D_n من العمليات .

يولد محور الدوران المناسب ذو الرتبة الزوجية ومستوي الانعكاس العمودي مركزاً انقلابياً . اي ان . $C^n_{2n}\sigma = \sigma C^n_{2n} = C_2\sigma = \sigma C_2 = i.$ وبصورة مشابهة
$$C^n_{2n}i = iC^n_{2n} = C_2 i = iC_2 = \sigma$$

التبادل *Commutation*

تكون الازواج الاتية من العمليات تبادلية دائما .

1 . دورانين حول المحور نفسه .
2 . انعكاسات خلال مستويات عمودية بعضها على البعض الاخر .
3 . الانقلاب واي انعكاس او دوران .
4 . دورانين من نوع C_2 حول المحاور المتعامدة .
5 . دوراناً وانعكاساً في مستو عمودي على محور الدوران .

3.10 عناصر التماثل والايسومرية الضوئية :

مع انه قد اتبعنا طريقة تقليدية – وللاغراض العامة سنستمر في عمل ذلك – في تعيين اربعة انواع من عناصر التماثل والعمليات σ, i, C_n، و S_n . ينبغي ان يلاحظ امكانية اختزال هذه العناصر الى اثنين فقط . C_n و S_n . ويمكن ان تعد عملية الانعكاس بأنها عملية S_1 . اي الدوران (العديم الاهمية) بمقدار $2\pi/1$ سوية مع الانعكاس .

تمتلك العملية S_2 التأثير الاتي على النقطة العامة x, y, z . اذ يفترض تطابق المحور مع محور z لنظام الاحداثيات الديكارتي . ويأخذ مكون الانعكاس محله من خلال المستوي xy :
$$S_2(x, y, z) \equiv \sigma C_2(x, y, z) \rightarrow \sigma(\bar{x}, \bar{y}, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$$

ولـكن يصح ايضاً . حسب التعريف . ان :

$$i(x, y, z) \rightarrow (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$$

وهكذا يكون S_2 و i رمزين للشيء نفسه .

يمكن ان تعد جميع عمليات التماثل التي نرغب في أخذها بنظر الاعتبار بأنها دورانات مناسبة او غير مناسبة .

يمكن ان يرمز للجزيئات التي لاتنطبق على صورها المرآتية superimposable on their mirror images بانها مانعة التماثل dissymmetric حيث يستعمل هذا الرمز بدلاً من عديم التماثل asymmetric لان الرمز الاخير يعني . حرفياً . انعدام وجود التماثل . ويمكن ان تمتلك الجزئيات مانعة التماثل بعضاً من التماثل . ومن الممكن اعطاء قاعدة بسيطة جداً ومركزة تعبر عن العلاقة بين التماثل الجزيئي وخاصية منع التماثل :

« تعد الجزيئة التي لاتمتلك محوراً دورانياً غير مناسب بأنها مانعة التماثل » .

ولما كانت محاور الدوران غير المناسب تشتمل على $S_1 \equiv \sigma,$ و $S_2 \equiv i$. فان التعريف الاكثر شيوعاً (لـكنه غير كامل) حول وجود الايسومرية الضوئية optical isomerism في الجزيئات التي تفتقد لمستوي او مركز التماثل يعمم في هذه الحالة الاكثر عموماً . ومن هذه الناحية . ينبغي اختبار الجزيئة رباعي مثيل ثماني ترايين الحلقي tetramethylcyclooctatetraene بصورة اكثر دقة . اذ لاتمتلك هذه الجزيئة مركزاً او مستوياً تماثلياً . لـكن لها محور S_4 ويبين البحث بأنها تنطبق على صورتها المرآتية .

ويأخذ اثبات القاعدة في اعلاه الشكل الاتي :

1 . للجزيئة صورة مرآتية واحدة فقط . ولا يحدث اي اختلاف في كيفية وضع اتجاه وتنظيم المستوي المرآتي ، فقد يوضع وينظم حيثما يكون مناسباً . ولهذا يمكن السماح له بالمرور خلال الجزيئة .

2 . اذا امتلكت الجزيئة محور S_n ، امكن وضع المستوي حيث يتطابق مع المستوي الذي يحدث من خلاله الجزء الانعكاسي من عملية S_n . فاذا كان محور S_n ذا رتبة فردية ، فان عملية الانعكاس النقية (S_n^n او S_1) توجد حقيقة بشكل عملية تماثلية ، وعليه يتضح ان الجزيئة تتطابق مع صورتها المرآتية .

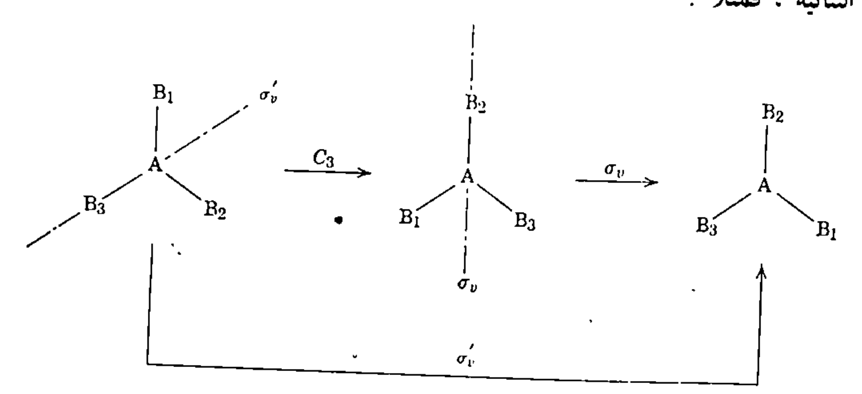
3 . اذا كان المحور غير المناسب ذا رتبة زوجية ولايوجد σ_h بصورة مستقلة ، يعطي الانعكاس شكلاً لايتطابق مع الاصل لكنه يحتاج فقط الى ان يدور بمقدار $2\pi/n$ لجعله في وضع متطابق . لايغير دوران الجزيئة الكلية هذا من بنيتها . وهكذا تكون الجزيئة وصورتها المرآتية متطابقة .

يتبع من ذلك ، كنتيجة بديهية ، ان الجزيئات مانعة التماثل هي الجزيئات التي لاتمتلك تماثلاً وان لها محاور دورانية مناسبة فقط .

3.11 مجاميع النقطة التماثلية The Symmetry Point Groups

لنفترض انه ، بالبحث ، رتبنا قائمة لجميع عناصر التماثل التي تمتلكها الجزيئة المعينة . نستطيع من بعد اعطاء قائمة بجميع عمليات التماثل الناتجة عن كل عنصر من عناصر التماثل . ان الغرض الاول في هذه الفقرة يكمن في توضيح ان مثل هذه القائمة الكاملة من عمليات التماثل تفي بتحقيق الخاصيات الاربع لمجموعة رياضية . ستكون لنا الحرية في استعمال نظريات تعنى بسلوك المجاميع لتساعد في التعامل مع مسائل التماثل الجزيئي .

لنعين اولاً ماالمقصود بالتجمع الكامل من عمليات التماثل للجزيئة المعينة . التجمع الكامل هو الذي يمثل فيه كل ناتج ممكن لعمليتين في المجموعة هو ايضاً عملية في المجموعة . لنأخذ بنظر الاعتبار مثالاً لمجموعة عمليات يمكن اجراؤها على جزيئة AB_3 المستوية ، وهي $E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2'', \sigma_v, \sigma_v', \sigma_v'', \sigma_h, S_3,$ و S_3^2 . ينبغي ان يكون واضحاً انه لاتوجد عمليات تماثلية اخرى ممكنة . اذا رقمت ذرات B كما هو مبين ، يصبح بالامكان العمل بصورة منتظمة خلال جميع النواتج الثنائية . فمثلاً :



نظراً لان $\sigma_v C_3 = \sigma_v'$. باتباع هذه الطريقة . يمكن تدقيق جميع الاتحادات ونجد ان التجمع المعطى هو بالفعل كامل . ويقترح ان يكون ذلك تمريناً مفيداً .

بسبب كون التجمع من العمليات كاملا بحسب ماهو محدد في اعلاه . يمكن ان نلاحظ الان . تحقق الحاجة الاولى للمجاميع الرياضية . اذ اخذنا التطبيق المتعاقب لهذه العمليات بشكل قانون الاتحاد لعمليتين تماثليتين .

ويتضح ان الحاجة الثانية – هي ضرورة وجود عنصر مجموعة E كما هي الحال لكل عنصر اخر في المجموعة . مثل X . $EX = XE = X$ — يتحقق ايضاً . والعملية التي لاتحدث أية عملية على الاطلاق او التي تنتج من سلسلة من العمليات تؤدي بالجزيئة الى ترتيب متطابق مع الترتيب الاصلي (مثل σ^2 ، C_n^n) هي المتطابقة E التي اطلق عليها هذا الاسم في الشرح السابق .

من الواضح ان قانون ترتيب الحدود يصح لنواتج عمليات التماثل . كذلك تحقق الحاجة الاخيرة في ان لكل عنصر في المجموعة مقلوباً . وللمجموعة المكونة من عمليات التماثل . يمكن تعريف مقلوب عملية معينة بأن العملية الثانية لاتفعل تماماً العمل الذي فعلته العملية المعينة . وباصطلاحات اكثر تطوراً . يجب ان يكون المعكوس reciprocal S للعملية R بحيث ان $RS = SR = E$. لنأخذ بنظر الاعتبار كل نوع من عملية التماثل . ولانعكاس σ في المستوي . يكون واضحاً ان المقلوب هو σ نفسه : $\sigma \times \sigma = \sigma^2 = E$. ويكون المقلوب للدوران الحقيقي . C_n^m ، هو C_n^{n-m} . للحدود $C_n^m \times C_n^{n-m} = C_n^n = E$. ويعتمد المعكوس للدوران غير الحقيقي S_n^m . على كون m و n زوجية اوفردية . لكن المعكوس موجود في كل من الحالات الاربع الممكنة . حين تكون m زوجية فان المعكوس S_n^m هو S_n^{n-m} فيما اذا كانت m زوجية اوفردية . وحين تكون n فردية فان m تكون زوجية . $S_n^m = C_n^m$ . . ويكون المعكوس هو C_n^{n-m} . وحين توجد S_n^m مع كون n و m فرديين .

يمكن ان نكتب $S_n^m = C_n^m \sigma$. ويكون المعكوس ناتج $C_n^{n-m}\sigma$ الذي يساوي $C_n^{2n-m}\sigma$ والذي يمكن ان يكتب بدوره في شكل عمليــة فردية S_n^{2n-m} .

لقد بينا ان التجمعات الكاملة من عمليات التماثل تكون المجاميع .والآن سنأخذ بنظر الاعتبار الانواع من المجاميع التي يتم الحصول عليها من التجمعات الممـكنــــة

والمختلفة لعمليات التماثل . وفي الحالة البسيطة التي لاتوجد فيها عمليات تماثلية غير E . هناك مجموعة من الرتبة 1 تسمى C_1 *

لنأخذ الان الجزيئات التي يمثل المستوي عنصر تماثلها الكلي . اذ يعطي هذا العنصر عمليتين فقط ، σ و $\sigma^2 = E$. لذلك فان للمجموعة الرتبة 2 . ويمثل C_s رمزهذه المجموعة . ويمكن ايضاً اخذ جزيئة يمثل مركز الانقلاب عنصر تماثلها الكلي . وتكون العمليات التي تنتج عن مركز الانقلاب هي i و $i^2 = E$ فقط . ومرة ثانية . يمثل ذلك مجموعة من الرتبة 2 التي يرمز لها C_i .

لنأخذ الحالات التي تمتلك عنصر تماثل وحيد هو المحور المناسب . C_n . ينتج عن ذلك مجموعة من العمليات $C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots, C_n^n = E$. ونظراً لان الجزيئة ذات C_n كما لعنصر تماثلها الوحيد تعود الى المجموعة من الرتبة n . اذ يرمز C_n . ومما يلاحظ ان مجموعة C_n هي مجموعة حلقية (انظر الفقرة 2.2) ولذلك فانها هابليان ايضاً .

وعند وجود محور غير مناسب . يجب ان نأخذ بنظر الاعتبار ما اذا كان زوجيا او فردياً . وحين يكون المحور ، S_n ، ذا رتبة زوجية ، تسمى مجموعة العمليات التي يعطيها S_n وتتكون من عدد n من العناصر ، $E, S_n, C_{n/2}, S_n^3, \ldots, S_n^{n-1}$
وتمثل المجموعة S_2 حالة خاصة لان عنصر التماثل S_2 يكافيء i ، كما بينا سابقا ، وهكذا ، فان المجموعة التي قد تسمى S_2 ، في الحقيقة يطلق عليها C_i .

لقد بينا ان مجموعة العمليات التي تنتج عن المحور S_n حين تكون n فردية تتكون من عدد $2n$ من العناصر، بضمنها σ_h والعمليات الناتجة عن C_n . ويشار لمثل هذه المجاميع بالرمز C_{nh} . اذ يؤكد هذا الرمز وجود محور C_n ومستوافقي ؛ ويتضمن هذا الاتحاد من عناصر التماثل S_n تماماً كما يتضمن S_n (n فردية) وجود C_n و σ_h . وستشرح مجاميع C_{nh} بالتفصيل لاحقاً .

---

* يسمى هذا الرمز والرموز الاخرى للمجاميع التماثلية . مثل $C_n, D_n, C_{nh}, C_{nv}, D_{nh}, D_{nd}, \ldots,$ برموز *Schoenflies* على اسم مبتدعها . كذلك تسمى المجاميع التماثلية في الغالب مجاميع النقطة . لان جميع العناصر التماثلية في الجزيئة تتقاطع في نقطة مشتركة لاتزاح بأية عملية من عمليات التماثل . كذلك توجد مجاميع تماثلية تسمى المجاميع الفراغية حيث تحتوي على عمليات تشمل حركات انتقالية . ولن يؤخذ الاخير بنظر الاعتبار في هذا الكتاب .

نعود الآن الى المجاميع التي تنتج عند وجود اثنين او اكثر من عناصر التماثل ، ولتوضيح ذلك . يقسم الشرح الى قسمين : نتعامل اولاً مع الحالات التي لاتحتوي علـى أكثر من محور واحد ذي رتبة اعلى من 2 . ومن ثم ، في الفقرة التالية ، سناخذ بنظر الاعتبار المجاميع التى تنتج عند وجود عدة محاور عالية الرتبة (n اكبر من 2). وفي كل من القسمين سنتبع طريقة نظامية يجب ان تفترض بقوة شمـولها لجميـع الامكانيات . اذا لم تبرهن بدقة .

وقد لاحظنا سابقاً انه اذا امتلكت الجزيئة محورا مناسباً ، C_n ، ومحوراً ثنائي المرة عمودياً عليه ، وجبت ضرورة وجود عدد n من هذه المحاور ثنائية المرة . ويكون الـعـــدد n مـــن العـــمليـــات . $E, C_n, C_n^2, \ldots, C_n^{n-1}$ زائداً عدد n من الدورانات ثنائية المرة المكونة تجمعاً كاملاً من عمليات التماثل ، التي يمكن ان تحقق باجرائها خلال جميع النواتج الثنائية . وهكذا ، تتكون مثل هذه المجموعة من عدد كلي من عناصر $2n$ ، ويمثل D_n رمز المجموعة من هذا النـــوع .

لقد وصلنا الآن الى نقطة فاصلة في العملية باضافة عدد آخر عن عناصر التماثل الى المحور C_n . سنأخذ بنظر الاعتبار

(1) اضافة انواع مختلفة من مستويات التماثل الى المحور C_n فقط ،

(2) اضافة مستويات التماثل الى تجمع من العناصر يتكون من المحور C_n والعدد n من محاور C_2 العمودية عليه .

وفي خلال هذا التطور ، من المفيد وضع بعض الرموز للانواع العديدة من مستويات التماثل . وفي تحديد هذه الرموز سنأخذ بنظر الاعتبار اتجاه المحور C_n – الذي يسمى المحور الاساس principal axis او المحور المرجع reference axis – عمودياً . ولذلك فان مستوي التماثل العمودي على المحور يسمى المستوي الافقـي horizontal plane ويرمز له σ_h . ويطلق عل المستويات المشتملة على المحور C_n بالمستويات العمودية ، على ان هناك في الحقيقة نوعين مختلفين . وفي بعض الجزيئات تكون جميع المستويات العمودية متكافئة ويرمز لها σ_v . وقد يوجد في حالات اخرى تجمعان مختلفان من المستويات العمودية (كما في $PtCl_4^{2-}$) ، في اية حالة . وتسمى مستويات التجمع الاول σ_v ومستويات التجمع الآخر ، σ_d ، اذ تشير d الى ثنائي السطوح dihedral . ومن المناسب شرح هذه الاختلافات بتوضيح اكثر عند مصادفتها .

اذا اضيف الى المحور C_n مستو افقي . توسعت المجوعة الأصلية ذات العدد n من العمليات . $C_n, C_n^2, \ldots, E,$. لتشتمل على جميع النواتج $\sigma_h C_n,$ $\sigma_h C_n^2, \sigma_h C_n^3, \ldots, \sigma_h E = \sigma_h,$. وتجعل في جميعها $2n$ من العمليات. والآن العملية $\sigma_h C_n^m = C_n^m \sigma_h$ لان σ_h تؤثر فقط في الاحداثي z للنقطة على حين تؤثر C_n^m على الاحداثيين x و y . ولهذا فان الترتيب الذي يجري فيه σ و C_n^m غيرمهم . والابعد من ذلك . يمكن التعبير عن جميع العمليات من النوع σC_n^m بشكل عملياتفردية . كما في الدورانات غير المناسبة . ويمكن ان نبين بسهولة ان التجمع الجديد من عمليات $2n$ هو تجمع كامل ولهذا فهو يكـون مجموعة . ولمثل هذه المجموعة الرمز العام C_{nh} .

لننظر بعد ذلك الى نتائج اضافة المستوي العمودي الى المحور C_n. نذكر اولاً (الفقرة 3.5) بأن العمليات الناتجة عن C_n حين يكون n فردياً تحتاج الى وجود تجمع كلي لعدد n من المستويات العمودية . ومن المحتمل ان تسمى جميع هذه المستويات بالمستويات العمودية ويرمز لها σ_v . وحين يكون n زوجياً . لاحظنا (الفقرة 3.5) ان هناك عدد $n/2$ لمستويات النوع نفسه كنتيجة مباشرة عن المحور C_n . لقد بينا ايضا (الفقرة 3.7) وجوب وجود تجمع آخر لعدد $n/2$ مــن المستويات العمودية بشكل النواتج المختلفة $C_n^m \sigma_v$. اذ تسمى هذه المستويات في التجمع الثاني بالمستويات ثنائية السطوح لانها تنصف زوايا ثنائي السطوح بين اعضاء التجمع σ_v ويشار اليها σ_d . من الواضح ان اعتبار التجمع عمودياً او ثنائي السطوح هو شيء اختياري كلياً . وفي اية حالة . اذا كان n زوجياً اوفردياً . يكون التجمع من العمليات الناتج عن C_n وعن جميع σ تجمعاً كاملاً وتسمى مثل هذه المجموعة C_{nv} .

يمكن ان نتساءل الأن : ماذا يحدث عند اضافة مستوى افقي وتجمع لعدد n من المستويات العمودية الى C_n ؟ يعطي ذلك مجموعة تسمى D_{nh} . سنطورها بطريقة مختلفة .

نأخذ بنظر الاعتبار الان نتائج اضافة σ_h الى المجموعة D_n . اذ يشار الى المجموعة الناتجة بالرمز D_{nh} . لننظر اولاً الى جميع نواتج σ_h مع العمليات الناتجة عن محاور C_2 وعن المحور C_n . ولنفترض اختيار نظام الاحداثي بحيث يتطابق المحور C_n مع المحور z وأحد محاور C_2 ، $C_2(x)$ مع المحور x . ويمكن تعيين تأثير الدوران حول المحور $C_2(x)$ المتبع بالعملية σ_h في النقطة العامة [x, y, z] ، وهـــكـــذا :

$$[x, y, z] \xrightarrow{C_2(x)} [x, \bar{y}, \bar{z}] \xrightarrow{\sigma_h} [x, \bar{y}, z]$$

ويكون تأثير الانعكاس في المستوي xz على النقطة نفسها كالاتي :

$$[x, y, z] \xrightarrow{\sigma(xz)} [x, \bar{y}, z]$$

وهكذا . يمكن ان نكتب

$$\sigma_h C_2(x) = \sigma(xz) = C_2(x)\sigma_h$$

اذ تشير المعادلة الثانية ببساطة الى كون الدوران و σ_h تبادليين . وقد بينا سابقاً ان ذلك صحيح بصورة عامة .

وبالطبع . يتبع الآن انه اذا كان أحد محاور C_2 واقعاً في مستوي التماثل العمودي . وجب ان يكون الامركذلك لجميع المحاور الاخرى . ولذلك ينبغي وجود تجمع من n لعمليات σ_v . ويمكن الآن ضرب المعادلة في أعلاه من جهة اليسارفي الحد σ_h . لتعطي :

$$\sigma_h \sigma_h C_2 = \sigma_h \sigma_v = C_2$$

اذ يلاحظ ان جميع النواتج من σ_h و σ_v هي C_2 . وهكذا . يمكن ان نأخذ ايضاً التواجد الآني لكل من C_n . σ_h و σ_v كخاصية لوجود مجموعة D_{nh} . ولسبب تقليدي فقط وليس رياضياً نأخذ عوضاً عن ذلك الوجود الآني لكل من C_n . $n\,C_2$ و σ_h ليمثلان الخاصية .

بينا ان العمليات في مجموعة D_{nh} تشتمل على دورانات $E, (n-1)$ المناسبة حول انعكاسات $C_n . n$ في المستويات العمودية . σ_h . وعدد n من الدورانات حول محاور C_2 . وعلى اية حال . ماتزال عمليات $3n+1$ لاتكوّن تجمعاً كاملاً . وقد يلاحظ خلال النواتج $C_n{}^m\sigma_h = \sigma_h C_n{}^m$ وجود $n-1$ من العمليات الاضافية . تمثل جميعها دورانات غير مناسبة . وللحالة العامة حين يكون n زوجياً . نحصل على العمليات الجديدة : $S_n , S_{n}{}^{2} , \ldots , i\ (= C_n{}^{n/2}\sigma_h) , \ldots , S_{n}{}^{(n-2)/2} \quad S_n{}^{n-1}$.

. فمثلاً . في المجموعة D_{6h} يوجد $S_3 , i , S_3{}^2$. $S_6{}^5$ و S_6 . وحين يكون n فردياً نحصل . للحالة العامة . على $n-1$ من الدورانات غير المناسبة : $S_n , S_n{}^3 , S_n{}^5 , \ldots , S_n{}^{2n-3} , S_n{}^{2n-1}$ باستثناء $S_n{}^n\ (=\sigma_h) : S_n{}^m$ اذ يكون m زوجياً . وبالطبع . يكون E او أحد الدورانات المناسبة الذي بيناه سابقاً . وهكذا . يوجد الآن عدد كلي $4n$ من الدورانات في المجموعة D_{nh} . ويبين الاختيار النظامي ان التجمع كامل .

اما الاختبار الآتي والاخيرفهواخذ نتائج الاضافة الى C_n و $n\,C_2$ تجمع من المستويات ثنائية السطوح σ_d . وهي تمثل مستويات عمودية تنصف الزوايا بين الازواج المتجاورة

من محاور C_2 ، ويشار الى المجاميع الناتجة عن هذا الاتحاد لعناصر التماثل بالرمز D_{nd}. وتعد نواتج σ_d مع عمليات $C_n{}^m$المختلفة بان جميعها عمليات σ_d الاخرى .وعلى اية حال ، من بين النواتج المختلفة من نوع $\sigma_d C_2$ هناك تجمع n الجديد من العمليات الناتجة عن المحور S_{2n} الواقع على استقامة واحدة مع C_n . تكون عمليات $4n$ الآن المجموعة الكاملة D_{nd} .

الجزيئات الخطية *Linear Molecules*

تكوّن هذه الجزيئات حالة خاصة ، مع ان مجاميع النقطة الممكنة تقارب من النسق الذي تم تطوره في اعلاه . فأية جزيئة خطية تمتلك محوراً تماثلياً يتطابق مع جميع النوى ، وتكون رتبة هذا المحور ∞ ، اي دورانات بأي وبجميع الزوايا حول المحور المكون لعمليات التماثل ، كذلك يمثل اي مستو ، يحتوي على الجزيئة مستوياً تماثلياً . وهناك عدد لانهائي من هذه المستويات تتقاطع جميعها على طول المحور الجزيئي . وباتباع ذلك . يتضح وجود امكانيتين : (I) الجزيئة من النوع OCO, NCCN ، وغيرها ، بحيث تتكون من تصفين متكافئين . او (2) من النوع NNO, HCN ، وغيرها ، ولاتتكون من نصفين متكافئين .

في الحالة الاولى . يقصد بمكافيء النصفين ان اي خط يمثل منصفا عمودياً للمحور الجزيئي هو محور التماثل C_2 ، وهناك عدد لانهائي من محاور C_2 هذه . يعني ايضاً تكافيءالنصفين من الجزيئة وجود مستو تماثلي عمودي على المحور الجزيئي . ونظراً لوجود عدد لانهائي من الدورانات حول المحور العمودي الفريد ، C_∞ . فان هناك انياً عدداً لانهائياً من محاور C_2 عمودية على C_∞ . وهناك مستو تماثلي افقي . وهكذا ، تمثل المجموعة بصورة معقولة بشكل $D_{\infty h}$.

للجزيئات الخطية التي لاتتكون من نصفين متكافئين تتمثل فيها عمليات التماثل فقط بالدورانات حول C_∞ والانعكاسات في المستويات العمودية . وتسمى المجموعة $C_{\infty v}$

3.12 التماثلات في المحاور المضاعفة عالية الرتبة :

لقد اخذنا بنظر الاعتبار كيفية البناء المنسق لمجاميع من العمليات التماثلية بالبدء بمحور دوراني مناسب واحد (المحور المرجع) والعمليات التي تنتج عنه والاضافة الى هذه المجموعة (مجموعة دورانية نقية ، C_n) العمليات الناتجة عن عناصر التماثل الاضافية ، وهي محددة الى المستويات او المحاور ثنائية المرة . لم نبحث بعد حول امكانية اضافة

العمليات الناتجة عن محور واحد عالي الرتبة n اكبر من 2) ومحاور اضافية عالية الرتبة . هذا هو الموضوع الذي سنعمل على اختباره الان .

يتضح انه لايوجد حقيقة امكانيات عديدة (سبع فقط متوقعة) ، بعضها من اهم مجاميع النقطة التي تصادف في الطبيعة ، ولهذا فانها تستحق الدراسة بعناية . ومن الطرق المفيدة والنظامية للتقرب من الموضوع معرفة ان المجاميع المشتملة على عدة محاور متكافئة ومتقاطعة عالية الرتبة ستمثل بمتعدد السطوح polyhedra ذي الاوجه العمودية على هذه المحاور . فمثلا ، يجب ان يمتلك رباعي السطوح ذو الاوجه المثلثية متساوية الاضلاع الاربعة أربع مكافئات تقاطع محاور C_3 . لذلك ، يجب اولاً اعطاء قائمة توضيحية كاملة لجميع الاشكال متعددة السطوح ومن ثم اخذ مجاميع تماثلها بصورة منسقة وكل المجاميع الثانوية التي تحتوي عليها بحيث تبقى المحاور المضاعفة . وقد نتوقع الحصول على قائمة كاملة من مجاميع التماثل مع المحاور المضاعفة عالية الرتبة .

الجوامد المثالية الخمسة *The Five Platonic Solids*

لاكمال الطريقة المبينة في اعلاه نأخذ اشكالاً متعددة السطوح المنتظمة . التي تسمى احياناً الجوامد المثالية . اذ يوجد منها خمسة . ويعني متعدد سطوح منتظم شكلاً متعدد السطوح بالصفات الاتية :

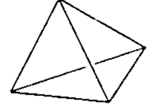
(1) تمثل جميع الاوجه مضلعاً منتظماً (مثلثاً متساوي الاضلاع . مربعاً . مخمساً منتظم . مسدساً . وغير ذلك) مكافئة لبعضها البعض .

(2) تكون جميع اعمدته متكافئة .

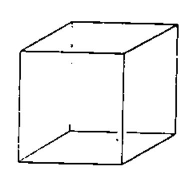
(3) تكون حافاته جميعها متكافئة .

ويعنى بمكافيء (equivalent) قابلية التبادل بعمليات التماثل .لقد وضحنا متعددة السطوح المنتظمة الخمسة وبين الجدول 3.2 مميزاتها الاساسية .

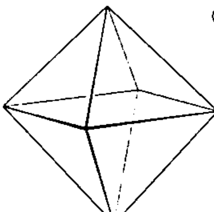
جدول 3.2 متعددة السطوح المنتظمة اوالجوامد المجردة الخمسة .



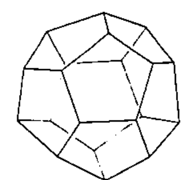
Tetrahedron
Faces: 4 equilateral triangles
Vertices: 4
Edges: 6



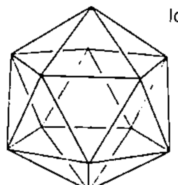
Cube
Faces: 6 squares
Vertices: 8
Edges: 12



Octahedron
Faces: 8 equilateral triangles
Vertices: 6
Edges: 12



Dodecahedron
Faces: 12 regular pentagons
Vertices: 20
Edges: 30



Icosahedron
Faces: 20 equilateral triangles
Vertices: 12
Edges: 30

تبين الدراسة الاولى ان الجوامد المثالية الخمسة تمثل . في الحقيقة . جميع الاحتمالات . اذ يمكن اجراء ذلك بسهولة ..

ولبناء متعدد السطوح . يجب ان تتقابل ثلاثة او اكثر من الاوجه المطلوبة في نقطة بحيث تنتج ترتيباً هرمياً (غير مسطح) مغلقاً .وباستعمال المثلثات متساوية الاضلاع تتضح الامكانيات الاتية :

1 . ثلاثة مثلثات بقمة مشتركة .
2 . اربعة مثلثات بقمة مشتركة .
3 خمسة مثلثات بقمة مشتركة .

اذا اشتركت ستة مثلثات متساوية الاضلاع بقمة مشتركة فان مجموع الزوايا حول القمة هو $360 = 60 \times 6$ درجة . ويكون الترتيب مسطحا ولا يمكن ان يمثل جزءا من متعدد السطوح المنتظم .

ومن الواضح ان الاحتمالات الثلاثة المبينة تعطي رباعي السطوح وثماني السطوح وعشريني السطوح (icosahedron) . كما هو مبين في الجدول 3.2

وللمضلع المنتظم التالي الاعلى . المربع . توجد امكانية واحدة فقط . ثلاثة مربعات بقمة مشتركة . اذ يعطي ذلك المكعب .اربع مربعات بقمة مشتركة تقطع جميعها في مستو واحد .

وفي حالة المخمس المنتظم (الزاوية الداخلية . 108) . هناك امكانية واحدة فقط وهي ثلاثة مخمسات تجمع في قمة مشتركة ($3 \times 108 = 324$) ولما كانت اربعة او اكثر منها لايمكن وضعها سوية ($4 \times 108 = 432$) . فان هذا الارتباط الاحادي للمخمسات يمكن تكراره ليعطي ثاني عشر السطوح (dodecahedron) .

في حالة المسدسات (hexagons) ليس هناك وسيلة لبناء متعدد السطوح منتظم لانه حتى المسدسات الثلاثة المشتركة بقمة واحدة تقع في المستوي نفسه .وفي حالة جميع متعددات السطوح العليا لايمكن حتى وضع ثلاثة سوية عند قمة مشتركة .

اذ لك . فان من الواضح ان الجوامد المجردة الخمسة هي متعددات السطوح المنتظمة الممكنة فقط . ولنعمل الان على اختبارها لمعرفة عمليات التماثل التي يمكن اجراؤها على كل منها .

يظهر البحث عن رباعي السطوح عناصر التماثل والعمليات الآتية

(أ) ثلاثة محاور S_4 تتطابق مع المحاور z و x, y، كل منها ينتج العمليات S_4، $S_4^2 = C_2$ و S_4^3.

(ب) ثلاثة محاور C_2 تتطابق مع المحاور z و x, y، وينتج كل منها العملية C_2 لقد نتجت هذه العمليات سابقاً بواسطة عمليات S_4's

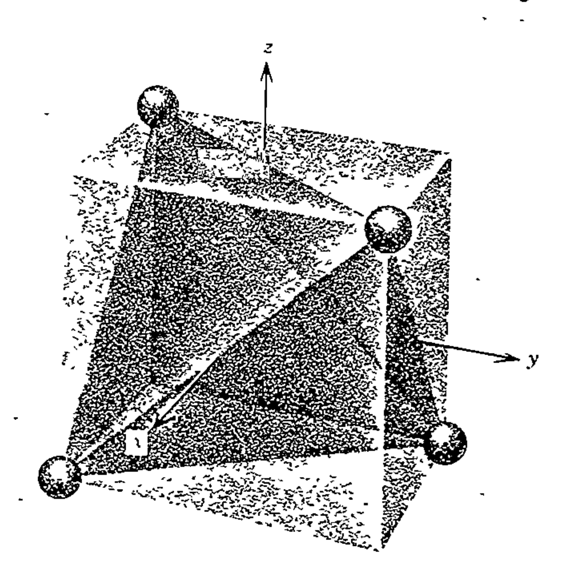
(ج) اربعة محاور C_3 يمر كل منها خلال قمة ومركز الوجه المقابل، وينتج عن كل منها عمليات C_3 و C_3^2، أي ثماني عمليات.

(د) ستة مستويات تماثلية ينتج كل منها عملية تماثلية

وهكذا، يتكون التجمع الكلي من العمليات الاربع والعشرين الآتية، المبينة بحسب الاصناف (كما ستوضح في الفقرة 3 15)

$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$

تسمى هذه المجموعة T_d



يمتلك ثماني السطوح عناصر التماثل والعمليات الآتية:

(أ) ثلاثة محاور S_4 يمر كل منها خلال زوج متقابل من القمم وتنتج عن كل واحد العمليات S_4, C_2, S_4^3.

(ب) ثلاثة محاور C_2 على استقامة واحدة مع S_4. وقد بينا في (أ) عمليات الناتجة عن هذه المحاور.

(ج) ثلاثة محاور C_2 على استقامة واحدة مع S_4. و C_2 . ينتج عن كل منها تجمع من العمليات C_2 ، C_4 ، C_4^3 لكن C_4 و C_4^3 فقط جديدتان .

(د) ستة محاور C_2' تنصف الحافات المتقابلة ينتج عن كل منها عملية C_2' .

(ه) اربعة محاور S_6 يمر كل منها خلال مراكز زوج من الأوجه المثلثية المتقابلة . وينتج كل واحد تجمعاً من عمليات S_6^5 ، C_3^2 ، i ، C_3 ، S_6 .

(و) اربعة محاور C_3 على استقامة واحدة مع S_6 تنتج عن كل منها العمليتان C_3 و C_3^2 اللتان تنتجان ايضاً عن S_6 الواقع على استقامة واحدة .

(ز) مركز انقلاب ينتج العملية i . التي تنتج ايضاً عن كل من محاور S_6 .

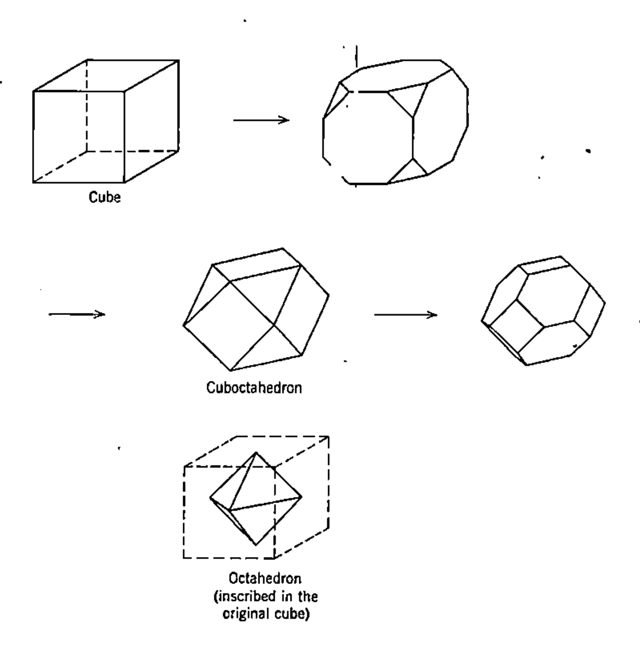
(ح) ثلاثة مستويات تماثلية تمر خلال اربع من القمم الست وكل منها ينتج العملية σ_d.

(ط) ستة مستويات تماثلية تمر خلال قمتين وتنصف حافتين متقابلتين . وكل منهــا تنتج العملية σ_h .

وهكذا ، تتكون عن التجمع الكلي العمليات الثماني والاربعون الاتية التي تتجمع حسب الاصناف (كما ستوضح في الفقرة 3.15) :

$$E, 8C_3, 6C_4, 6C_2, 3C_2(=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$$

وتسمى هذه المجموعة O_h



الشكل 3.2 تحول المكعب الى ثماني السطوح من خلال مكعب ثماني سطوح .

ويبين البحث أن للمكعب عمليات التماثل نفسها بالضبط كما لثماني السطوح . وهو ايضاً يعود الى مجموعة النقطة O_h . ومن المفيد ملاحظة الارتباط الكبير بين المكعب وثماني السطوح . ويتم الحصول على كل منهم من الاخر بازالة الزوايا . كماهو مبين في الشكل 3.2 لتحول المكعب الى ثماني السطوح . في المكعب تخترق محاور الأوجه . ومحاور C_3 القمم . اما في ثماني السطوح فان القمم تقع على محاور C_4. وتخترق محاور C_3 الاوجه . ينتج متعدد السطوح غير المنتظم بشكل وسطي عند اجتماع الأوجه المثلثية ويسمى مكعباً ثماني السطوح cuboctahedron . وهو ايضاً يمتلك التماثل O_h . كما يفعل كل متعدد سطوح في حالة انتقالية . بالمعنى المبين في الشكل 3.2 بين المكعب وثماني السطوح . يوجد مكعب ثماني السطوح في الطبيعة على شكل اقفاص B_{12} cages في بعض البوريدات borides . وهناك علاقة مفيدة بينه وبين عشريني السطوح (انظر التمرين 3.6). وأخيراً . نعود الى ثاني عشر السطوح المخمسي وعشريني السطوح . اذ يمتلك الاثنان التماثل نفسه . ويرتبطان مع بعضهما مثل ارتباط المكعب وثماني السطوح . وتكون عناصر التماثل والعمليات كالآتي :

(أ) لكل متعدد سطوح تجمع من ستة محاور S_{10} . في ثاني عشر السطوح تمر هذه المحاور خلال ازواج متقابلة من الاوجه الخماسية . اما في عشريني السطوح فانها تمر خلال القمم المتقابلة . تنتج عن كل محور S_{10} العمليات

S_{10}, $S_{10}^2 = C_5$, S_{10}^3, $S_{10}^4 = C_5^2$, $S_{10}^5 = i$, $S_{10}^6 = C_5^3$, S_{10}^7, $S_{10}^8 = C_5^4$, S_{10}^9, E.

(ب) يمتلك كل متعدد سطوح عشرة محاور S_6 . تمر في ثاني عشر السطوح خلال الازواج المتقابلة من القمم . اما في عشريني السطوح فانها تمر خلال ازواج من الاوجه المتقابلة . وتنتج عن كل واحد العمليات : S_6, $S_6^2 = C_3$, $S_6^3 = S_2 = i$, $S_6^4 = C_3^2$, S_6^5, E. من هذه العمليات لاحظنا i و E .

(جـ) توجد ستة محاور C_5 على استقامة واحدة مع محاور S_{10} . تنتج عنها العمليات C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4 حيث تم حسابهما تحت S_{10} .

(د) توجد عشرة محاور C_3 على استقامة واحدة مع محاور S_6 . ينتج عنها العمليتان C_3 و C_3^2 اللتان لوحظتا تحت S_6 .

(هـ) . توجد خمسة عشر من محاور C_2 تنصف في كل حالة الحافات المتقابلة وتنتج عنها خمس عشرة عملية من C_2

(و) يوجد خمسة عشر مستوياً مرآتياً يحتوي كل واحد على اثنين من محاور C_2 واثنين من محاور C_5 . وتنتج عنها خمسة عشر عملية انعكاسية . وتمثل جميعها 120 عملية تكون الاصناف الآتية :

$$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma$$

وتسمى المجموعة التي تكونها هذه الاصناف مجموعة I_h .

بالبحث المباشر لمتعددات السطوح المنتظمة الخمسة . تم اكتشاف ثلاثة مجاميع نقطة T_d, O_h, I_h . لكن . هناك عدد اكبر سنحصل عليه الآن بصورة مباشرة من هذه المجاميع . كما لاحظنا سابقاً . تكون نواتج الدورانات دورانات فقط . وهكذا . توجد مجاميع دورانية نقية . اذا ازلنا من أية مجموعة الانعكاسات التي تحتويها المجموعة وجميع نواتجها مع الدورانات المناسبة . تبقى مجموعة ثانوية تتكون كلياً من دورانات مناسبة .

وهكذا . للمجموعة T_d مجموعة ثانوية دورانية نقية T ذات رتبة 12 تتكون من الاصناف الآتية :

$$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$$

وللمجموعة O_h مجموعة ثانوية دورانية نقية O ذات رتبة 24 تتكون من الاصناف الآتية :

$$E, 6C_4, 3C_2(=C_4^2), 8C_3, 6C_2$$

وللمجموعة I_h مجموعة ثانوية دورانية نقية . I . تتكون من العمليات الستين الاتية :

$$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2$$

واخيراً . هناك مجموعة اخرى تسمى T_h . يمكن اشتقاقها باضافة تجمع من مستويات σ_h الى T التي تحتوي على ازواج من محاور C_2 (اذ يقابل ذلك مستويات σ_d التي تحتوي على محور C_2 واحد وبنصف الزوج الاخر ليعطي T_d) . وعند احصاء جميع النواتج المميزة لهذه المستويات مع عمليات T ووضعها في اصناف . نحصل على

$$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h$$

والان اصبحت لدينا المجاميع السبعة الاتية التي تحتوي على محاورمضاعفة عالية الرتبة :

T	O	I
T_h	O_h	I_h
T_d		

ينبغي ان يكون واضحا . من الطريقة التنظيمية التي استعملت للحصول على هذه المجاميع ان هذه القائمة كاملة .

3.13 طريقة نظامية لتصنيف التماثل في الجزيئات :

بينا في الفقرة 3.11 ان التجمع الكامل غير الفائض من عمليات التماثل لأية جزيئة تكون مجموعة رياضية . وتم وصف المجاميع المختلفة وانواع المجاميع ($C_n, D_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}, D_{nd}, T_d, \ldots$) التي يمكن توقع مصادفتها خلال الجزيئات الحقيقية.سنصف في هذه الفقرة طريقة نظامية لتعيين مجموعة النقطة التي تعود اليها أية جزيئة . سيتم اجراء ذلك بطريقة عملية « كيف يجرى ذلك » لكن العلاقة القوية لهذه الطريقة مع المناقشة المستعملة لاشتقاق المجاميع المختلفة يجب اثباتها . تؤدي الخطوات النظامية المتسلسلة الآتية الى التصنيف الصحيح :

نجد ما اذا كانت الجزيئة تعود الى احد المجاميع الخاصة . أي $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$ او احد المحاور المضاعفة عالية الرتبة . تعود الجزيئات الخطية فقط الى $C_{\infty v}$ او $D_{\infty h}$ ، ولهذا فان الجزيئات لايمكن ان تشتمل على أي شيء غير محقق . ويكون التماثل العالي الخاص للحالات الاخرى واضحاً . وتحتاج جميع المجاميع المكعبة T, T_h, T_d, O و O_h . اربعة محاور C_3 في حين يحتاج I و I_h عشرة محاور C_3 وستة C_5 .

تمثل المضاعفات C_3 و C_5 مفتاح الاشياء التي يجب دراستها . وعملياً . تكون فقط الجزيئات التي تبنى على مركز رباعي السطوح أو ثماني السطوح او مكعب ثماني السطوح او المكعب مؤهلة . وتعد هذه الاشكال واضحة جداً .

2ـ اذا كانت الجزيئة لاتعود الى المجاميع الخاصة . نبحث عن محاور الدوران الحقيقي وغير الحقيقي . واذا لم توجد محاور من هذين النوعين نبحث عن مستو او مركز التماثل . اذا وجد مستو فقط فان المجموعة هي C_s . اما اذا وجد المركز فقط (وهذا نادر جداً) فان المجموعة هي C_i واذا لم يوجد أي عنصر تماثلي على الاطلاق فان المجموعة تكون غير مهمة وتحتوي فقط على العملية المتطابقة ويرمز لها C_1

3ـ اذا وجد محور غير حقيقي زوجي الرتبة (عملياً تكون فقط S_4 , S_6 و S_8 شائعة) لكن ليست مستويات تماثلية او أي محور حقيقي باستثناء واحد (او اكثر) على استقامة واحدة الذي يحتاج وجوده بصورة اوتوماتيكية المحور غير الحقيقي . فان المجموعة هي S_4, S_6 , S_8 يحتاج المحور S_4 الى المحور C_2 ويحتاج المحور S_6 الى المحور C_3 . ويحتاج المحور S_8 و الى المحورين C_4 C_2

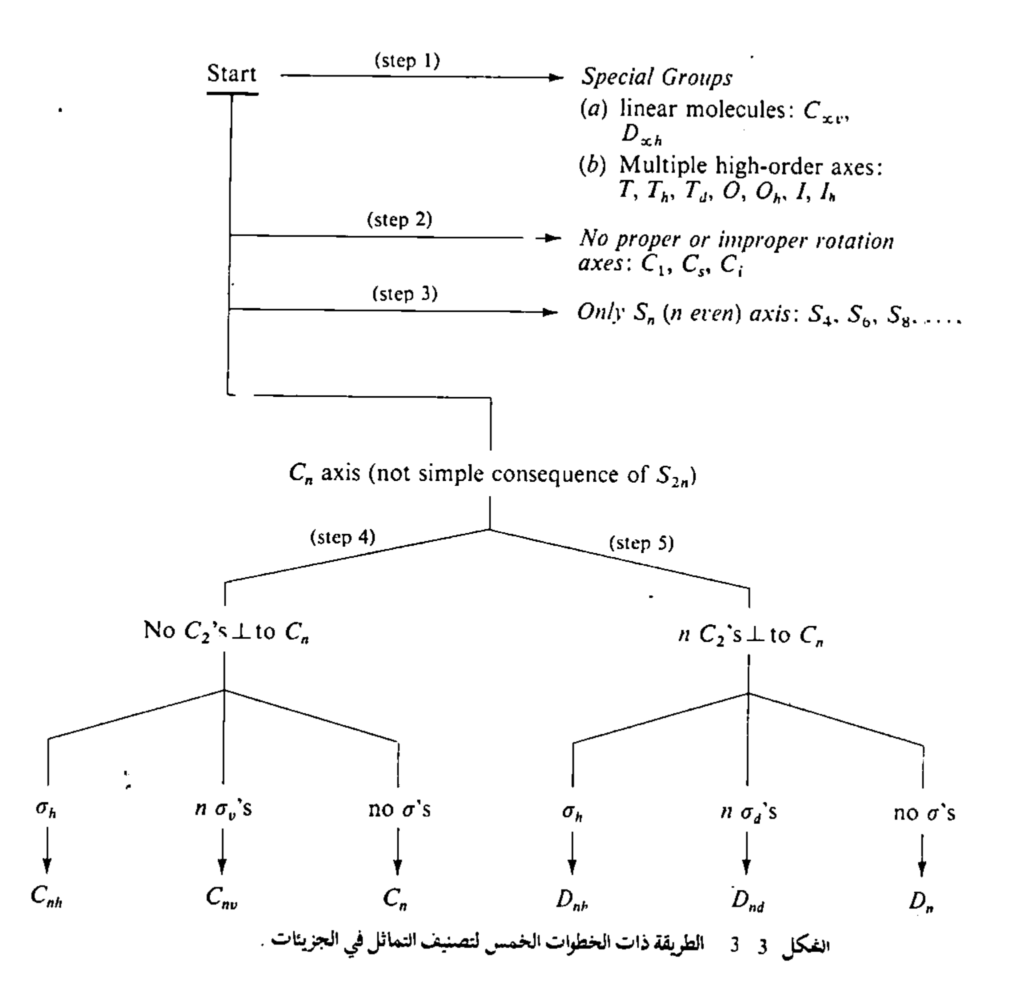
ان النقطة المهمة هنا هي ان مجاميع S_n (n زوجي) تتكون كلياً من العمليات الناتجة عن المحور S_n فاذا كانت هناك امكانية لأية عملية اضافية . يعني ذلك اننا نتعامل مع مجموعة من النوع D_n او D_{nd} او D_{nh} . اذ تعد الجزيئات التي تعود الى هذه المجاميع نادرة نسبياً ، كما ان الاستنتاج الذي يقرركون الجزيئة تعود الى احد هذه المجاميع يجب ان يدقق بصورة جيدة قبل قبوله .

4ـ حالاً يتضح ان الجزيئة لاتعود الى أي من المجاميع السابقة . نبدأ بالبحث عن محور مناسب عالي الرتبة . ويمكن أن توجد ثلاثة محاور C_2 بدلاً من محور واحد فريد عالي الرتبة ، وفي مثل هذه الحالة نبحث ما اذا كان احد هذه المحاور الثلاثة فريداً هندسياً بطريقة ما ، مثل كونه على استقامة واحدة مع المحور الجزيئي الفريد . يحدث ذلك مع الجزيئة الين(allene) التي ستؤخذ بنظر الاعتبار فيما بعد . فاذا ظهرت جميع المحاور متشابهة بعضها مع البعض الآخر ، امكن اختيار أي منها ، بصورة عشوائية . على كونه المحور الذي يعتمد عليه للاشارة الى خاصية المستويات العمودية اوالافقية . لنفترض ان C_n هو المرجع او المحور الاساس . اما السؤال العصيب الان فهو ما اذا وجد تجمع من محاور

$n\ C_2$ عمودي على المحور C_n . فاذا كان ذلك صحيحاً نستمر الى الخطوة الخامسة . اما اذا كان غير صحيح فان الجزيئة تعود الى احد المجاميع C_n, C_{nv} و C_{nh} . واذا لم توجد عناصر تماثل غير المحور C_n فان المجموعة هي C_n واذا وجد n من المستويات العمودية فان المجموعة هي C_{nv} واذا وجد مستوافقي فان المجموعة هي C_{nh}

5ـ اذا وجدت اضافة الى المحور الاساس C_n عدد $n\ C_2$ من المحاور الواقعة في المستوي العمودي على المحور C_n فان الجزيئة تعود الى احد المجاميع D_n, D_{nh} و D_{nd} . واذا لم توجد عناصر تماثل بجانب C_n والمحاور $n\ C_2$ فان المجموعة هي D_n واذا وجد ايضاً مستوي تماثل افقي فان المجموعة هي D_{nh} من الضروري ان تحتوي مجموعة D_{nh} عدد n من المستويات الافقية ، اذ تحتوي هذه المستويات على محاور C_2 . واذا لم يوجد σ_h وانما هناك تجمع n من المستويات العمودية التي تمر بين محاور C_2 فان المجموعة هي D_{nd}

وتلخص الطريقة ذات الخطوات الخمس التي وضحت في اعلاه ، كما هو مبين في الشكل 3.3 .



الشكل 3 3 الطريقة ذات الخطوات الخمس لتصنيف التماثل في الجزيئات .

3.14 امثلة توضيحية :

سنوضح الان المخطط المبين في اعلاه وضع الجزيئات بالنسبة لمجاميع نقطهـــا . وستعامل مع الجزيئات التي لاتعود الى اي من المجاميع الخاصة . وسنسمح ايضـــاً للجزيئات التي تعود الى C_1، C_s و C_i . وهكذا سيبدأ كل توضيح بالخطوة الثالثة . التي تبحث عن المحور S_n ذي الرتبة الزوجية .

المثال الاول . H_2O :

3ـ لايمتلك H_2O محوراً غير حقيقي .

4 يمثل C_2 المحور المناسب ذا اعلى رتبة الذي يمر خلال ذرة الاوكسجين وينصف

الخط بين درتي الهيدروجين ، ولايوجد اية محاور اخرى من C_2 لهذا يجب ان تعود جزيئة H_2O الى C_2, C_{2v} أو C_{2h} لانها تمتلـــك مستويين عموديين ، احدهما . المستوي الجزيئي الذي يعود الى مجموعة C_{2v}

المثال الثاني ، NH_3 .

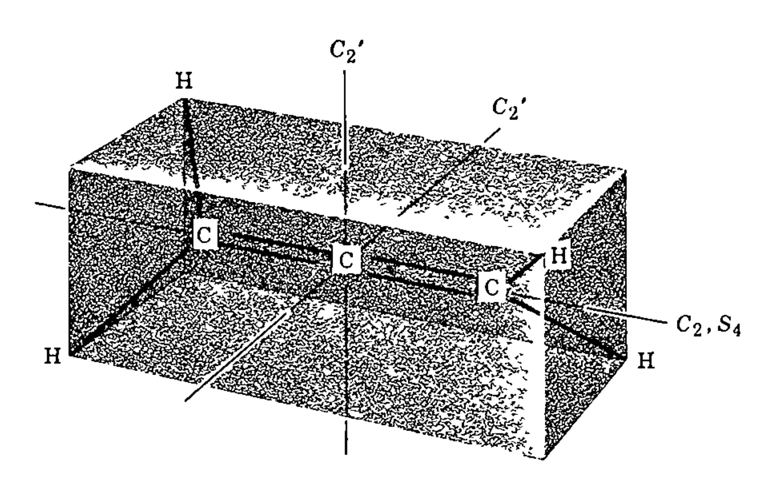
3-لايوجد محور عير مناسب

4-يمثل C_3 المحور المناسب الوحيد ، ولاتوجد محاور C_2 على الاطلاق ، ولهذا يجب ان تكون مجموعة النقطة C_3, C_{3v} أو C_{3h} وهناك ثلاثـــة مستويات عمودية يمر احدهما خلال كل ذرة هيدروجين ، وهكذافان المحموعة هي C_{3v}

المثال الثالث ، الالين Allene)

3-هناك المحور S_4 يتطابق مع المحور الجزيئي الرئيس (C=C=C) وتوجـــد ايضا عناصر تماثل اخرى اضافة الى كون المحور C_2 نتيجة ضرورية للمحور S_4 ومن الواضح جداً احتمالية كون مستويات التماثل تمر خلال التجمعات الذريـــة $H_2C=C=C$ و $C=C=CH_2$. وهكذا ، بالرغم من وجود المحور S_4 فان قواعد التماثل الاضافية تستبعد مجموعة النقطة S_4 .

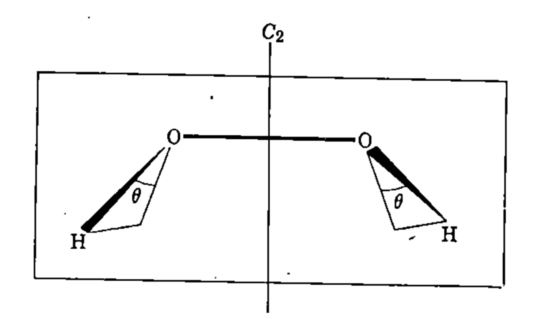
4-كما لاحظنا ، هناك المحور C_2 يمتد على طول المحور C=C=C ، وليس هناك محور مناسب عالي الرتبة ويوجد محوران من C_2 عموديان على هـــذا المحور ، كما هومبين في الشكل ادناه وهكذا ، يجب ان تكون المجموعة من نوع D ، ونستمر الى الخطوة الخامسة .



5ـ بأخذ المحور C_2 الواقع على طول المحور C=C=C للجزيئة ليكن المحـــور المرجع ، نبحث عن σ_h التي يتضح عدم وجود اي منها ، وهكذا : تستبعـــد المجموعة D_{2h} . وعلى اية حال ، يوجد مستويان عموديان (يقعان بين محوري C_2') ، وعليه تكون المجموعة D_{2d} .

المثال الرابع ، H_2O_2 :

أ– ترتيب الاتزان غير المستوي . *The nonplanar equilibrium configuration*



3ـ لايوجد محور غير حقيقي .

4- كما هو مبين في الشكل اعلاه ، هناك محور C_2 ولايوجد محور مناسب آخر وليس هناك مستويات تماثلية ، لهذا فان المجموعة هي C_2 . لاحظ ان تماثل C_2 لايرتبط بأية طريقة مع قيمة الزاوية θ باستثناء الحالتين حين تكون θ صفراً او90 درجة حيث يكون التماثل أعلى . سنعمل بعد ذلك على اختيار هذين الترتيبين غير المتزنيين في الجزيئة .

ب– ترتيب سز *cis* المستوي (θ = صفر) .

3ـ مرة ثانية ، لايوجد محور S_n زوجي الرتبة .

4 يبقى المحور C_2 ، ولاتوجد محاور مناسبة اخرى . تقع الجزيئة الان في المستـــوي الذي هو مستو تماثلي ، وهناك مستوي تماثل آخر يتقاطع مع المستوي الجزيئي عـــلى طول المحور C_2 ، ولهذا فان المجموعة هي C_{2v} .

جـ– ترتيب ترانز المستوي $(\theta = 90°)$.

3ـ مرة اخرى ، لايوجد محور S_n زوجي الرتبة (ماعدا $S_2 \equiv i$)

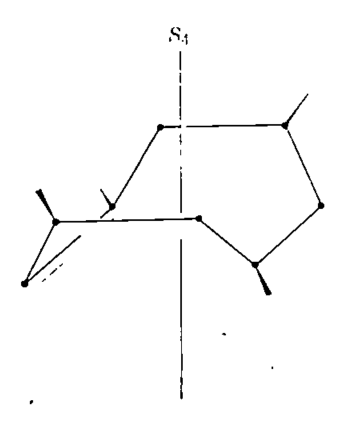
4ـ مايزال المحور C_2 موجوداً ، وليس هناك محاور مناسبة اخرى . يوجد الآن σ_h الذي يمثل المستوي الجزيئي ، ومن هنا ، فان المجموعة هي C_{2h}

المثال الخامس ، 1.3.5 7 – رباعي مثيل ثماني ترايين الحلقي

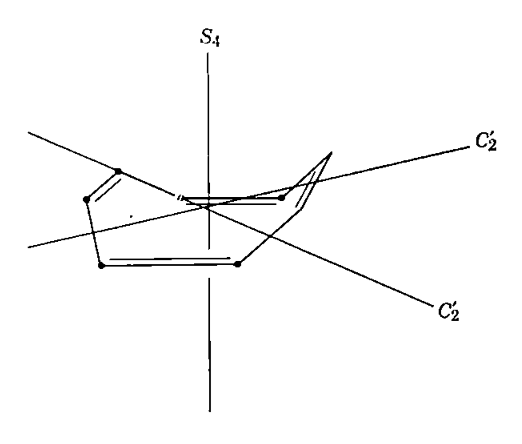
1,3,5,7-Tetramethylcyclooctatetraene

3. يوجد المحور S_4 ، وليس هناك عناصر تماثل اضافية مستقلة ، ويعمل التجمع من مجاميع المثيل على تحطيم جميع المستويات العمودية ومحاور C_2 الافقية الموجودة في C_8H_8 نفسه ، لهذا فان المجموعة هي S_4 .

يمكن ان يلاحظ ان هذه الجزيئة لاتحتوي على مركز تماثل او اي مستو تماثلي ومع ذلك لاتكون معدومة التماثل . وهكذا ، فهي تهيء توضيحاً جيداً للقاعدة التي طورت في الفقرة 3.10



المثال السادس ، ثماني ترايين الحلقي (*Cyclooctatet. aene*) :



3ـ يوجد محور S_4 على اية حال ، هناك العديد من عناصر التماثل الاخرى التـــي لاتعتمد على المحور S_4 وهكذا ، نستمر الى الخطوة الرابعة

4ـ هناك المحور C_2 يتطابق (بالضرورة) مع المحور S_4 ، ولايوجد محور دورتبـــة اعلى ، لـكن ، هناك محوران متكافئان من C_2' في المستوي العمودي على المحور S_4–C_2 وهكذا ، فاننا نتعامل مع مجموعة من نوع D_2

5ـ ليس هناك σ_h ، ولهذا يستبعد D_{2h} وعلى اية حال ، توجد مستويات تماثليــة عمودية تنصف الاواصر الثنائية المتقابلة وتمر بين محاور C_2' ، وعليه تكون مجموعة النقطة هي D_{2d}

المثال السابع ، البنزين

3 ـ يوجد محور S_6 عمودياً على مستوي الحلقة ، لـكن هناك عناصر تماثل اخــرى مستقلة عن المحور S_6

4ـ يوجد المحور C_6 عموديا على مستوي الحلقة وستة محاور من C_2 واقعة في مستوي الحلقة ، لذلك فان المجموعة هي من نوع D_6 .

5ـ نظراً لوجود σ_h فان المجموعة هي D_{6h} لاحظ ان هناك مستويات تماثـــــــل عمودية ، لـكنها تحتوي على محاور C_2.

المثال الثامن ، PF_5 (ثنائي الهرم المثلثي) .

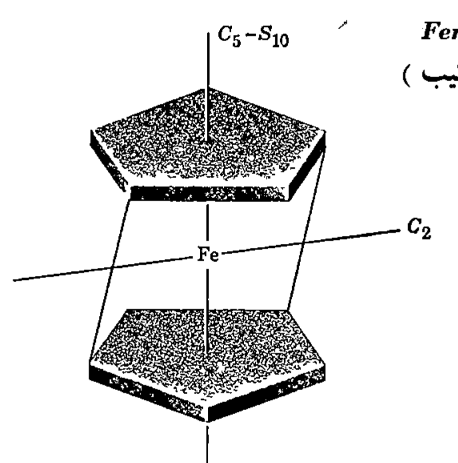
3. لايوجد المحور S_n زوجي الرتبة

4. هناك المحور C_3 الفريد وثلاثة محاور من C_2 عمودية عليه .

5 يوجد σ_h ، لهذا فان المجموعة هي D_{3h}

المثال التاسع ، الفيروسين Ferrocene

أ – ترتيب staggered (التعاقبي الترتيب)

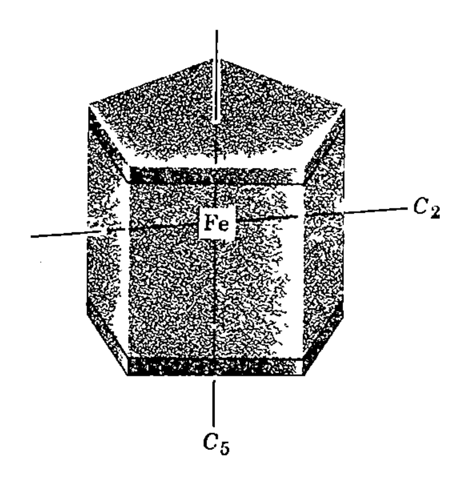


3. يوجد محورغيرمناسب زوجي الرتبة S_{10} ، كما مبين الشكل . لكن هناك عاصر تماثل اخرى ليس لها علاقة ، لهذا فان المجموعة هي ليست S_{10} .

4. يمثل C_5 المحور المناسب الفريد عالي الرتبة . كما هو مبين وهناك خمسة من محاور C_2 عمودية عليه

5. بسبب علاقة الحلقات بشكل staggered لايوجد σ_h لكن هنـــاك خمسة مستويات تماثل عمودية تمر بين محاور C_2 وهكذا، فان المجموعة هي D_{5d}

ب – ترتيب eclipsed (الترتيب المتوافق)



3. لايوجد المحور S_n زوجي الرتبة

4. هناك المحور C_5 ، كما هو مبين وتوجد خمسة محاور من C_2 عمودية على المحور C_5

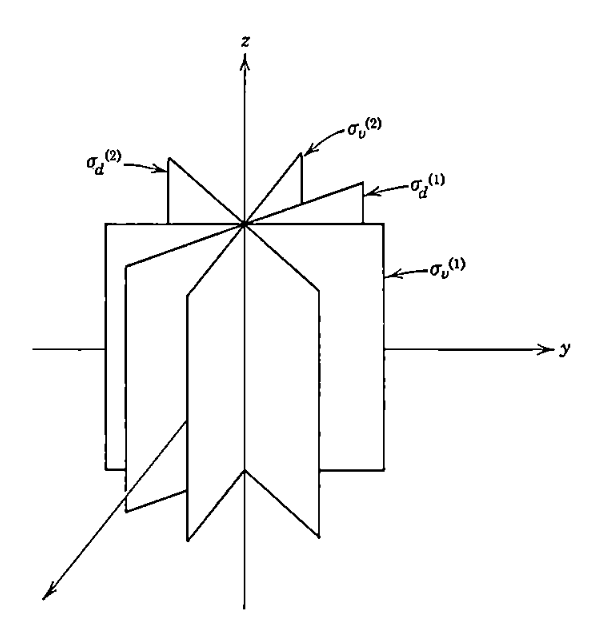
5. يوجد σ_h ، ولهذا فان المجموعة هي

3.15 أصناف عمليات التماثل

ادخلنا في الفقرة 24 مفهوم اصناف التماثل في المجموعة الذي يستفاد منـه في التعامل مع المجاميع التماثلية . كما سنلاحظ في الفصل الرابع ، ان من المناســب والمعتاد في كتابة مايسمى بجدول الخاصية character table للمجموعــة أخذ جميع عناصر التماثل للصنف المعيّن سوية لان جميعها تسلك سلوكاً متشابهاً فــي

الخواص التي يعطيها جدول الخاصية . ان غرض هذه الفقرة توضيح طريقة ترتيب عمليات التماثل في اصناف وشرح الاهمية الهندسية لهذه الاصناف .

وبالطبع : ينطبق التعريف العام للصنف وطريقة ترتيب العناصر في المجموعة الى اصناف ، المعطى في الفقرة 2.4 ، بصورة تامة على المجموعة التماثلية . لنأخذ بنظر الاعتبار ، مثلاً ، المجموعة C_{4v} . تنتج هذه المجموعة من العمليات عند وجود عناصر التماثل الآتية : C_4 و σ_v . هناك ثماني عمليات في التجمع الكامل الناتج عن عناصر التماثل هذه ، مثل $E, C_4, C_4^2 = C_2, C_4^3, 2\sigma_v, 2\sigma_d$ ، . تمثل σ_v مستويات عمودية الواحد على الآخر تتقاطع على طول المحور C_4، وكذلك تكون σ_d . وتنتج عن σ_d زوايا بمقدار 45 درجة . ويمكن الحصول على جدول حاصل الضرب Multiplication table لهذه المجموعة بالطريقة التي وضحت سابقاً وشرحت لايجاد عمليات التماثل .



وباستعمال ذلك لاجراء جميع التحولات المتشابهة الممكنة ، نجد ان هناك الاصناف الآتية :

E و $C_2 C_4, C_4^3$ و $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}$ $\sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}$ ويمكن ان يلاحظ ان هذه النتيجة تهيىء مثالاً جيداً ، فبالرغم من ان رتب جميع الاصناف يجب ان تكون

مقسومات صحيحة لرتبة المجموعة . ليس من الضروري لجميع المقسومات الصحيحة integral divisors ان تمثل خلال رتب الاصناف . لاحظ انه ، حين يكون 4 مقسوماً صحيحاً للعدد 8 ، لايوجد صنف من الرتبة الرابعة في هذه المجموعة

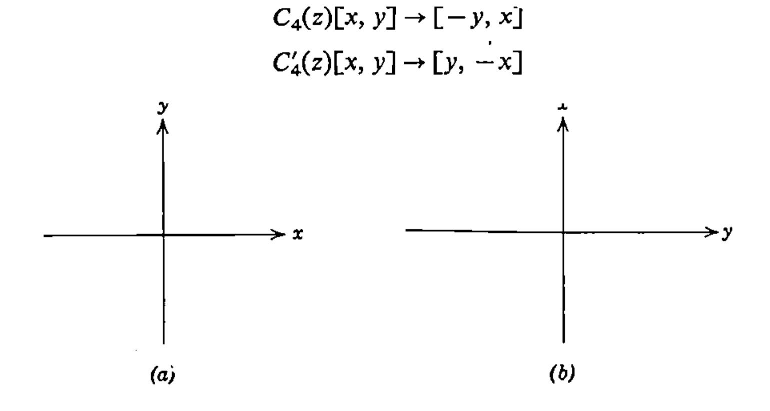
وفي حالة المجاميع التماثلية . تمتلك الاصناف اهمية هندسية يمكن تعيينها كالآتي : تعود العمليتان الى الصنف نفسه حين يمكن تبديل الواحدة بالاخرى في النظام الاحداثي الجديد الذي يتم الحصول عليه بعملية تماثلية . تعّد الجملة الاخيرة في هذا الوصف مهمة جداً . لنأخذ بنظر الاعتبار المجموعة C_{4v} ومجموعتها الثانوية C_4 لمعرفة معنى ذلك . تعمل عملية $C_4{}^3$ على ازاحة كل نقطة في الجزيئة بمقدار $3 \times 2\pi/4$ الى الداخل . لنقل ، باتجاه عقرب الساعة. وهذا ، بالضبط ، يعطي النتيجة نفسها اذا ازيحت كل نقطة بمقدار $2\pi/4$ بعكس اتجاه عقرب الساعة . لنفكر بعد ذلك قليلاً بالعملية C_4 مثل الدوران بمقدار $2\pi/4$ باتجاه عقرب الساعة و $C_4' = C_4{}^3$ بشكل دوران بمقدار $2\pi/4$ عكس اتجاه عقرب الساعة . لنفرض الان ان النظام الاحداثي

الذي عملنا عليه هو (a) بحيث يعمل الدوران باتجاه عقرب الساعة بمقدار $2\pi/4$ على تحويل النقطة $[x, y]$ الى $[y, -x]$ ، في حين يعمل الدوران عكس اتجاه عقرب الساعة بمقدار $2\pi/4$ على تحويل $[x, y]$ الى $[-y, x]$ ويمثل ذلك بالرموز :

$$C_4(z)[x, y] \rightarrow [y, -x]$$
$$C_4'(z)[x, y] \rightarrow [-y, x]$$

في النظام الاحداثي (b) ، تكون تأثيرات C_4 (اتجاه عقرب الساعة) و C_4' (عكس اتجاه عقرب الساعة) كالآتي :

$$C_4(z)[x, y] \rightarrow [-y, x]$$
$$C_4'(z)[x, y] \rightarrow [y, -x]$$



(a) (b)

باختصار ، فان دور C_4 و C_4' متغير في النظام الاحداثي (b) مما تكون عليه فــي النظام الاحداثي (a) . والآن (هذه هي النقطة المهمة) هناك عملية تماثل فيَ مجموعــة C_{4v} تحول النظام الاحداثي (a) الى النظام الاحداثي (b) ، وخاصة $\sigma_d^{(2)}$. وهكذا، في المجموعة يقع C_{4v}, C_4 و $C_4' = C_4^3$ في الصنف نفسه . وعلى اية حال ، فــي C_4(التــي تحتــوي فقــط عــلى العمليـــات E, C_4, C_2, C_4^3)

لاتقع في الصنف نفسه وذلك لانه ليس لاي من هذه العمليات تأثيرفي تحويل نظــام الاحداثي (a) الى النظام (b) . ولما كانت اية مجموعة C_n حلقية تتكون من نـــوع هابليان ، فمن الممكن ملاحظة ان جميع العمليات يجب ان تكون في اصناف مختلفــة لان كل عملية تكون متقارنة مع نفسها فقط في مجموعة هابليان .

نعود ، مرة اخرى ، الى المجموعة C_{4v} ، اذ يلاحظ ان C_2 يمثل صنفاً بحـــد ذاته . وهذا صحيح حسب الاساس الهندسي ، لان من الواضح ان ليس هناك طريقــة لازاحة النظام الاحداثي بحيث يمكن ان ينتج تأثير الدوران بمقدار $180°$ بواسطة دوران بمقدار $90°$ ، اوبالانعكاس من اي نوع . كذلك يكوّن كل من σ_v و σ_d اصنافاً منفصلة يتمكن الدوران بمقدار $2\pi/8$ فقط من تغيير اتجاه النظام الاحداثي الى آخرجديـــد بحيث يعمل σ_d على اكمال عمل σ_v في النظام القديم ، ولايعّد الدوران بمقـــدار $2\pi/8$ عملية تماثلية تحدث في المجموعة .

قــد يكون هناك بعض الشك في وجود علاقة قوية بيـــن اصنــــاف العمليـــات

والتجمعات المختلفة من العمليات المتكافئة في المجموعة ، وفي الحقيقة ، تتطابق الاصناف بصورة مباشرة مع التجمعات المتكافئة للعمليات ، ومن السهل ملاحظة سبب ذلك . ان الخاصية الهندسية لوضع عمليتين ، A و B ، في الصنف نفسه تكمن في وجود عملية ثالثة ، C ، يمكن تطبيقها على النظام الاحداثي بحيث تكون العملية B في النظام الاحداثي المتحول مشابهة للعملية A في النظام الاحداثي الاصلي . وفي الوقت نفسه ، نقول أن العمليتين A و B متكافئتان اذا تحولت الواحدة الى الاخرى (في النظام الاحداثي نفسه) بتطبيق عملية C على العمليتين A و B. والآن ، يعدّ القول : ان العملية C تعمل على تبــادل العمليتين A و B عند تطبيقها عليهما ، وتترك النظام الاحداثي ثابتاً ، مكافئاً تماماً للقول ان العملية C تعمل على تبادل دوال A و B عند تطبيقها على النظام الاحداثي ، وتترك العمليات ثابتة في الفراغ . لهذا فان ابسط طريقة لترتيب عمليات المجموعة التماثلية في اصناف هي ترتيبها في تجمعات من العمليات المتكافئة . وتمثل هذه التجمعات الاصناف .

من النتائج العملية لتجميع كل العمليات في الصنف نفسه عند كتابة التجمع الـكامل. على سبيل المثال ، عند رأس جدول الخاصية ، هوأن الارقام المستعملة تختلف قليلاً عن الارقام التي استعملناها في شرحنا ، لحد الآن . سنوضح الآن هذا الترقيم الجديـد ، والاخير ، وسيشرح للانواع الاربعة من عمليات التماثل .

1. الانقلاب inversion. عملية انقلاب واحدة فقط ممكنة في الجزيئة ، فاذا وجدت واحدة يرمز لها فانها تكون دائماً صنفاً بحد ذاتها .

2. الانعكاسات *Reflections* يشار الى الانعكاس في المستوي الافقي بالرمز σ_h، وتكون هذه العملية دائماً في صنف بحد ذاتها . وعند وجود تجمع لعدد n من المستويات العمودية ، جميعها في الصنف نفسه ، تكتب ببساطة بشكـل $n\sigma_v$ وللتجمع من σ_d، تكتب بشكل $n\sigma_d$.وعند وجود بعض من المستويات العمودية في احد الاصناف والبعض الآخر في صنف آخر ، فان قسماً منها قد يسمى σ_v ويشار الى التجمع بالرمز $n\sigma_v$، في حين قد يشار للتجمع الثاني بالرمز $n\sigma_v'$ او $n\sigma_d$ (يكون استعمال الرمز σ_v' او σ_d للتجمع الثاني اختيارياً).

الدورانات المناسبة *Proper rotations*. في المجاميع الحلقية ، تكون كل من العمليات $C_n, C_n^2, C_n^3, \ldots, C_n^{n-1}$ صنفاً بحد ذاتها ونستمر في استعمال هذا الترقيم . لـكن ، في جميع المجاميع الاخرى ذات التماثل الاعلى التي يكثر عدد اصنافها ، تختزل في هذه العمليات بالطريقة الآتية : يقع C_n^m في الصنف نفسه مع C_n^{n-m} ، لاحظنا مثل هذا المثال في مجموعة C_{4v} حيث يقع C_4 و C_4^3 في الصنف نفسه . يستعمل في هذه الحالات الترقيم الموضح في ادناه للعمليات المختلفة الناتجة عن المحورين C_7 و C_6

	الترقيم القديم	الترقيم الجديد
C_7^m's	C_7, C_7^6	$2C_7$
	C_7^2, C_7^5	$2C_7^2$
	C_7^3, C_7^4	$2C_7^3$
C_6^m's	C_6, C_6^5	$2C_6$
	$C_6^2 = C_3, C_6^4 = C_3^2,$	$2C_3$
	$C_6^3 = C_2$	C_2

وباختصار ، عندما تقع عمليتان مثل C_7 و C_7^6 في الصنف نفسه ، الواحدة تكون مثل الاخرى لـكنها في الاتجاه المعاكس ، ولهذا يسمى كل من C_7 و C_7^6 ببساطة C_7 ، وهكذا .

4.الدورانات غير المناسبة *Improper rotations* .وكما في حالة الدورانات المناسبة . حين يقع اثنان من الدورانات غير المناسبة في الصنف نفسه فان الواحـدة تكون تماماً مثل الاخرى باستثناء كون الدوران في الاتجاه المعاكس . وهكذا . يعد S_6 و S_6^5 بأنهما S_6's . ويكتبان بهذه الطريقة

تمارين

3.1.ماهي اعلى رتبة في الدوران النقي في المجاميع الثانوية من $C_{8h},\ D_{2d}, C_{5v}$

3.2.ماالمجموعة التي يتم الحصول عليها من الاضافة الى أو التعامل مع . من كل من المجاميع الآتية . عملية التماثل المشار اليها ؟

C_3 زائداً S_6	C_3 زائداً i
D_{3d} ناقصاً S_6	C_{3v} زائداً i
S_4 زائداً i	C_{5v} زائداً σ_h
C_{3h} ناقصاً S_6^5	S_6 ناقصاً i
	T_d زائداً i

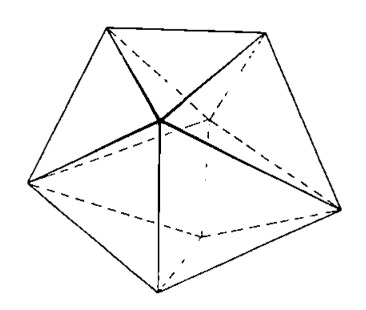
3.3.ما شكل متعدد السطوح الذي يتم الحصول عليه من المكعب اذا حذفـت حافاته الى أن تختفي اوجه المكعب الاصلية ؟

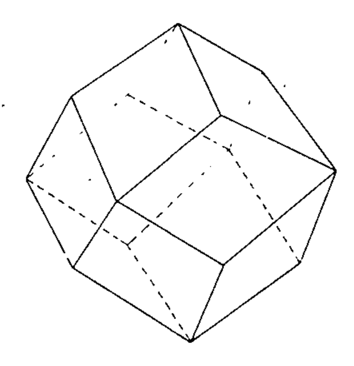
3.4.ما الرمز التقليدي للمجموعة من العمليات الناتجة عن المحور S_n حين يكون n فردياً ؟

3.5 اكتب جميع العمليات الناتجة عن المحورين S_5 و S_8 وعبر عن كل منها بالترقيم التقليدي .

3.6.بين كيف يمكن تحول مكعب ثماني السطوح الى عشريني السطوح بتحويل كل وجه مربع الى زوج من الاوجه المثلثية ذا الحافة المشتركة .

3.7.توجد ثلاثة انواع شائعة نسبياً من ثاني عشر السطوح . اضافة الى ثاني عشـــر السطوح المخمسي (مجموعة النقطة I_h) هناك ثاني عشر السطـــوح المثلثي وثاني عشر السطوح المعيني ، المبين في ادناه . الى اية مجموعة نقطـة يعود كل من هذين الشكلين ؟





3.8-ما مجاميع النقطة المختلفة التي قد تعود اليها جزيئة ثنائي الفنيل (biphenyl) اعتماداً على العلاقة الدورانية للحلقتين حول آصرة كاربون – كاربون المركزية ؟ خذبنظر الاعتبار السؤال نفسه للجزيئة m,m – ثنائي كلورو ثنائي فنيل .

3.9-مامجموعة النقطة لكل من البيوتانات الحلقية المعوضة الاتية ؟ بافتراض امتلاك البيوتان الحلقي نفسه تماثل D_{4h} وانتعويض H بكل من X او Y لا يغير قياسات بنائية اخرى

3.10-ماتماثل النقطة لكل من الايسومرات الهندسية (geometric isomers)- الاربعة لجزيئة staggered شبيهة بالايثان XYZC-CXYZ ؟ اي منها عديم التماثل ؟

3.11-ارسم الصيغ البنائية لجميع الايسومرات الهندسية لمعقدات ثماني السطوح من النوع $MA_2B_2C_2$. عين مجموعة النقطة لكل منها وشخص الايسومرات عديمة التماثل .

(*a*) X

(*b*) X X

(*c*) X X

(*d*) X X

(*e*) X X

(*f*) X X

(*g*) X Y

(*h*) X X X X

(*i*) X X X X

(*j*) X Y Y X

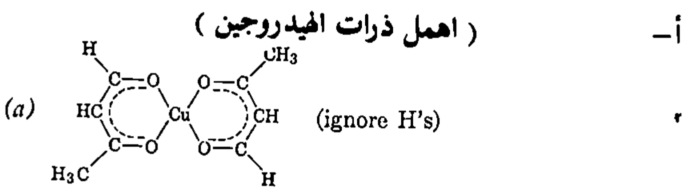
(*k*) X X X X

(*l*) X X X X

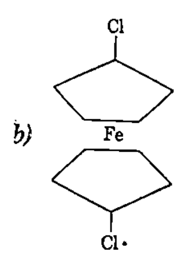
(*m*) X Y Y X

3.12 استخرج مجموعة النقطة لكل من الجزيئات او الاشكال الآتية :

أ– (اهمل ذرات الهيدروجين)

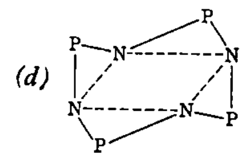


ب-



ج- Cl_3PO

د-



هـ- كرة تنس (من ضمنها خط الالتحام) .

و- *trans*-$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ (اهمل ذرات الهيدروجين)

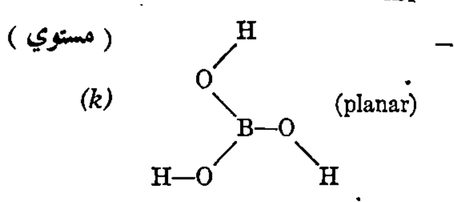
ز- 1,3,5 - ثلاثي كلوروبنزين .

ح- *trans*-$Pt(NH_3)_2Cl_2$ (اهمل ذرات الهيدروجين)

ط- SF_5Cl

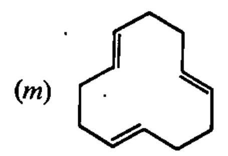
ك- BFClBr

ل- (مستوي)

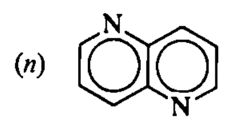


م- سبيروبنتان spiropentane

س-



ع-



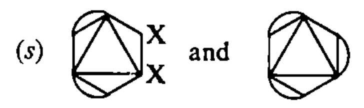
ف- كاس من النوع ذي الساق الاعتيادي .

ص- ثنائي بنزين كروم في كل من اشكاله الثلاثة rotomeric

ق- شكلي الكرسي والقارب للهكسان الحلقي .

ر- 1,3 - ثنائي كلورو ألين . HClC=C=CHCl

ش-



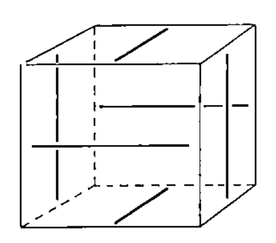
اذ تمثل الخطوط المنحنية ليكاندات ثنائية السن متماثلة .

3.13 الى اي تماثل يختزل رباعي السطوح بجميع حافاته السود اذا لم تتقاطع حافتان بلون احمر ؟

3.14 اذا بدأت بثماني السطوح له ثمانية اوجه سود وطليت اربعة منها بلون ابيض بحيث لم يبق اثنان منها بحافة مشتركة . الى اية مجموعة تماثلية يعود ثماني السطوح الناتج ؟

3.15 اذا كان النيوبنتان neopentane, $C(CH_3)_4$ ، في ترتيب دوراني ، بحيث ان كل مجموعة اواصر C-H في المثيل تكون في حالة eclipsed مع مجموعة اواصر C-C ، يمتلك تماثل T_d . افترض ان كل مجموعة مثيل تدور حول محور C—C بمقدار عشر درجات باتجاه عقرب الساعة عند النظر اليها من الخارج . ما التماثل الآن ؟

3.16 ما تماثل المكعب عند رسم خط عبر كل من وجوهه بالطريقة المبينة في ادناه .



3.17 افترض ان الخط على كل وجه في المكعب المبين في التمرين السابق يدور بمقدار θ، $0 < \theta < 45°$ ، باتجاه عقرب الساعة كما يلاحظ من الخارج . ما مجموعة النقطة الآن ؟ اذا كانت زاوية الدوران تساوي $45°$ درجة ، ماتكون مجموعة النقطة ؟

3.18 اذا طليت الاعمدة المتعاقبة (في التمرين 3.16) بلون اسود ، ماذا يكون التماثل ؟

3.19 افترض انه بدأنا بثماني السطوح ورسم على كل وجه منه مثلث متساوي الاضلاع أصغر مرّتب بحيث ان كل قمة من المثلث الصغير تتجه مباشـــرة نحو قمة المثلث الاكبر ، لاتربك المثلثات الصغيرة تماثل O_h . اذا التوى كل مثلث صغير باتجاه عقرب الساعة بزاوية مقدارها θ، $0 < \theta < 60°$ ، فما التماثل الذي يمتلكه الشكل ؟

3.20 استخرج اعلى مجموعة نقطة ممكنة يعود اليها كل مما يأتي :

أ — $W_2Cl_9{}^{3-}$ (شكلا ثماني السطوح مشتركان بوجه واحد) .

ب — كل من الايسومرين

$\{[d\text{-}H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2][l\text{-}H_2NCH(CH_3)CH_2NH_2]Pt\}^{2+}$

(تقع ذرة البلاتين وذرات النتروجين الاربع في مستو واحد) .

جـ — جزيئة AB_4 رباعية السطوح ضغطت على طول احد محاور S_4 (ولكن ليس بدرجة كافية لتصبح مستوية كلياً) .

د — ثماني ترايين الحلقي في ترتيب التاج .

هـ — ϕ_4As^+

الفصل الرابع

تمثيلات المجاميع   Representations of Groups

4.1 بعض خواص المصفوفات والموجهات .

بسبب كون تمثيلات المجاميع معمولة ، بصورة عامة ، من مصفوفات matrices, ولكون الخواص المعينة للتمثيلات يمكن وضع صيغها بالاستفادة من استعمال الخواص المعينة للموجهات vectors, ، يبدأ هذا الفصل بتفسير بعض نواحي المصفوفة والموجه الجبري الضرورية لفهم الشرح الآتي لنظرية التمثيل .representation theory

تعريف المصفوفة :

بالمعنى العام ، تعد المصفوفة ترتيباًمستطيل الشكل لبعض الاعداد اورموز الاعداد ويمكن أن تتحد مع ترتيبات اخرى بحسب بعض القواعد المعينة . وعند كتابة المصفوفة بصورة كاملة يكون لها مظهر نموذجي كالآتي :

$$\begin{bmatrix} 4 & -7 & 6 & 0 \\ 2 & 9 & -1 & -8 \\ 2 & 0 & 5 & 4 \\ -8 & 7 & 0 & -3 \\ 6 & 3 & -4 & 7 \end{bmatrix}$$

لاحظ استعمال الاقواس المربعة لضم الترتيب ؛ وهذه هي طريقة تقليدية للاشارة الى اعتبار الترتيب بكونه مصفوفة (عوضاً عن احتمال اعتباره بشكل محددة determinant)

ولشرح المصفوفات بطريقة عامة ، يستعمل بعض الرموز العامة بصورة شائعة . وهكذا يمكن كتابة الرمز لمصفوفة كاملة على شكل حرف مطبعي ، فمثلا ، يمثل الرمز $\mathscr{A}$ المصفوفة الآتية :

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & \cdots & a_{2n} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & \cdots & a_{3n} \\ \vdots & & & & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix}$$

يمكن ايضا ان تمثل المصفوفة في اعلاه بالرمز $[a_{ij}]$. وتسمى التجمعات العمودية بالاعمدة (*column*) والتجمعات الافقية بالصفوف (*rows*) . يمثل الرمز a_{ij} العنصر في المصفوفة $\mathscr{A}$ الذي يظهر للتسلسل i في الصف وتسلسل j في العمود . ويعطي كل من m و n رتبة المصفوفة ؛ تعطي m عدد الصفوف و n عدد الاعمدة . وتسمى المصفوفة التي يكون فيها $m = n$ بالمصفوفة المربعة وستكون ذات اهمية خاصة لنا . وتسمى العناصر في التجمع a_{ij} في حالة $i = j$، اي ان a_{11}, a_{22} ، a_{33} , الخ للمصفوفة المربعة بالعناصر القطرية (*diagonal elements*) لانها تقع كلياً على الخط الواصل قطرياً من اعلى اليسار الى الزاوية اليمنى الاوطأ . .

وتسمى المصفوفة المربعة التي تكون فيها جميع العناصر القطرية مساوية الى واحد وجميع العناصر الاخرى مساوية الى صفر بمصفوفة الوحدة *unit matrix* وتمثل عادة بالرمز $\mathscr{I}$.

هناك نوع مهم من المصفوفات هو المصفوفة ذات العمود الواحد ، ولكتابة مثل هذه المصفوفة بصورة مناسبة جميعها على خط واحد ، تكتب احياناً بصورة افقية لكنها توضع بين اقواس [ ] وذلك لتمييزها عن المصفوفة ذات الصف الواحد التي تكتب عادة بخط واحد في اقواس مربعة . ان الاهمية الرئيسة للمصفوفة العمودية ، في الاقل للغرض المستعملة من اجله هنا ، تبدو في تهيأتها الطريقة لتمثيل الموجه ، وفي الحقيقة ، تسمى احياناً بالموجه .

لنأخذ بنظر الاعتبار موجه vector في فراغ اعتيادي ثلاثي الابعاد three-dimensional ، اذ يمكن تعيين طول واتجاه هذا الموجه بالطريقة الاتية : نجعل الترتيب بحيث تقع احدى نهايات الموجه عند مركز النظام الاحداثي ، وتكون النهاية الثانية عند نقطة يمكن تعيينها بواسطة الاحداثيات الثلاثة $x, y, z.$. وتعمل هذه الاحداثيات الثلاثة على التحديد الكامل للموجه نفسه بشرط ان يكون مفهوماً ان احدى نهايتي الموجه تكون في مركز النظام الاحداثي . يمكن بعد ذلك كتابة هذه الاحداثيات الثلاثة بشكل مصفوفة عمودية ، تحتوي في هذه الحالة على ثلاثة صفوف ، [x y z] ، ونقول بأن المصفوفة تمثل الموجه الذي تساءلنا عنه .

من الواضح ان هذه الاشارة يمكن بسهولة ان تصبح عامة للموجهات في فراغات مجردة بأي بعد . ففي الابعاد الفراغية p- dimensional ، يمكن تحديد الموجه بموجه عمودي من الرتبة $(p \times 1)$. وتكون الاهمية الهندسية لعناصر

مصفوفة الموجه هذه هي نفسها كما للفراغ الحقيقي : اذ تعطي الاحداثيات العمودية (بصورة عامةالاحداثيات الديكارتية) لاحدى نهايتي الموجه اذا كانت النهاية الاخرى عند مركز النظام الاحداثي .

ومما ينبغي ملاحظته ان كل احداثي في النهاية الخارجية للموجه يساوي عدد ياً لطول مسقط هذا الموجه على المحور ذي العلاقة . وهكذا ، يمكن الاعتقاد بأن التجمع من الاعداد التي تعرّف الموجه بالطريقة المبينة ، في اعلاه ، تعرّفه ايضاً بتعيين مساقطه على التجمع من محاور p العمودية في الابعاد الفراغية p– التي يتواجد فيهـــا .

اتحاد المصفوفات *Combination of Matrices*

هناك قواعد معينة لجمع و طرح وقسمة المصفوفات ، وهذه هي قواعد المصفوفة الجبرية . ينبغي ان يلاحظ اولاً ان المصفوفتين تتساويان فقط اذا كانتا متشابهتين . فاذا كان $\mathscr{A} = \mathscr{B}$ ، فان $a_{ij} = b_{ij}$ لجميع قيم i و j .

لجمع او طرح مصفوفتين ، مثل $\mathscr{A}$ و $\mathscr{B}$ لاعطاء المجموع او الفرق $\mathscr{C}$ ، يجب ان تكون المصفوفات الثلاثة بالابعاد نفسها . تعطى عناصر $\mathscr{C}$ بالعـــلاقـة الاتيـــة :

$$c_{pq} = a_{pq} \pm b_{pq}$$

يمكن ضرب المصفوفة باعداد رمزية او بمصفوفة اخرى . ولضرب المصفوفـــة [c_{ij}] بالرمز ، α ، نحصل على :

$$\alpha[c_{ij}] = [\alpha c_{ij}] = [c_{ij}\alpha] = [c_{ij}]\alpha$$

يعّد ضرب المصفوفة بمصفوفة اخرى نوعا ما اكثر تعقيداً . بصورة رئيسة ، يمكن عمل ذلك فقط اذا كانت المصفوفتان متماثلتين يعني ذلك انه اذا اردنا أخذ ناتـــج $\mathscr{A}\mathscr{B} = \mathscr{C}$. يجب ان يكون عدد الاعمدة في $\mathscr{A}$ مساوياً لعدد الصفوف فـــي $\mathscr{B}$. فاذا تحقق هذا الطلب ، بحيث ان رتبة $\mathscr{A}$ تكون $(n \times h)$ في حين تكون رتبة $\mathscr{B}$ ال$(h \times m)$ ، تكون رتبة $\mathscr{C}$ $(n \times m)$. ويعطى كل عنصر في حاصل ضرب المصفوفة بالعلاقة الآتية :

$$c_{il} = \sum_{k} a_{ik} b_{kl} \qquad (4.1\text{-}1)$$

يمكن كتابة هذا المجموع بصورة اكثر توضيحاً ، كالاتي :

$$c_{il} = a_{i1}b_{1l} + a_{i2}b_{2l} + a_{i3}b_{3l} + a_{i4}b_{4l} + \cdots + a_{ih}b_{hl}$$

اذ يمثل a_{ih} العنصر الأخير لصف التسلسل i من $\mathscr{A}$ ، و b_{hl} هو العنصر الاخير في عمود التسلسل l من $\mathscr{B}$ ومن المحتمل ان يكون ذلك اكثروضوحاً اذا كتبنا عملية الضرب بوضوح . مصفوفة 2×3 الى مصفوفة 4×2 .

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} c_{11} &= a_{11}b_{11} + a_{12}b_{21} & c_{21} &= a_{21}b_{11} + a_{22}b_{21} \\ c_{12} &= a_{11}b_{12} + a_{12}b_{22} & c_{22} &= a_{21}b_{12} + a_{22}b_{22} \\ c_{13} &= a_{11}b_{13} + a_{12}b_{23} & c_{23} &= a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23} \\ c_{14} &= a_{11}b_{14} + a_{12}b_{24} & c_{24} &= a_{21}b_{14} + a_{22}b_{24} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{31} &= a_{31}b_{11} + a_{32}b_{21} \\ c_{32} &= a_{31}b_{12} + a_{32}b_{22} \\ c_{33} &= a_{31}b_{13} + a_{32}b_{23} \\ c_{34} &= a_{31}b_{14} + a_{32}b_{24} \end{aligned}$$

والطريقة المساعدة لتلخيص العملية ، هي القول اننا نحصل على عنصر التسلسل ij للناتج بأخذ صف التسلسل i للمصفوفة الاولى مع عمود التسلسل j للثانية مع التأكيد على ناحية « صف الى عمود » . من هذا الشرح لعملية الضرب ، تتضح متطلبات التوافق بسهولة . واذا اردنا ضرب صف المصفوفة $\mathscr{A}$ بعمود المصفوفة $\mathscr{B}$ ، فمن الواضح ان عدد العناصر في الصف ، الذي يساوي عدد الأعمدة في المصفوفة $\mathscr{A}$ ، يجب ان يساوي عدد العناصر في عمود المصفوفة $\mathscr{B}$ ، الذي يمثل عدد الصفوف في المصفوفة $\mathscr{B}$ ينبغي ان يلاحظ بصورة خاصة ان ضرب المصفوفة ليس تبادلياً ، على وجه العموم . واذا كانت المصفوفتان $\mathscr{A}$ و$\mathscr{B}$ متوافقتين من ناحية $\mathscr{A}\mathscr{B}$ ، فليس من الضروري ان تكونا متوافقتين من ناحية $\mathscr{B}\mathscr{A}$. في الحقيقة ، يمكن ان تكونا متوافقتين بكلتا الطريقتين اذا كانتا مربعتين ولهما الرتبة نفسها . وحتى عند تحقيق متطلبات التوافق ، فان التبادل لايكون ممكناً بصورة عامة ، فمثلاً ، لناخذ بنظر الاعتبار الناتجين الاتيين :

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 3 \\ 6 & 2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 6 \\ 3 & 5 \end{bmatrix}$$

لكن ضرب المصفوفة يتبع دائماًقانون جمع الحدود ، اذ يمكن اثبات ذلك بسهولة بتوسيع معادلة (4.1-1) ، ويعّد اكمال هذا الاثبات بمثابة تمرين للطالب .

يمكن ان يعّد حاصل القسمة $\mathscr{A}/\mathscr{B}$ بصورة متساوية بشكل الناتج $\mathscr{A}\mathscr{B}^{-1}$ ، اي ان $\mathscr{A}$ ضربت بمقلوب $\mathscr{B}$. وهكذا ، يختزل التساؤل عن كيفية اجراء التقسيم الى

التساؤل عن كيفية ايجاد المقلوب ، ولايجاد مقلوب المصفوفة ، ينبغي استعمال خواص معينة للمحددة المطابقة . ويبين الملحق II تفصيلاً واضحاً للقارىء المهتم بهذا الموضوع ؛ ونبين هنا الاستنتاجات الرئيسة ببساطة . تحتوي العلاقة لقلب المصفوفة على المحددة المطابقة في المقام ، ونظراً لعدم تحديد التقسيم على صفر ، يمكن فقط للمصفوفات التي لاتساوي محدداتها صفراً ان يكون لها مقلوب ، ولما كانت المحددات المربعة فقط لاتساوي صفراً ، فان القاعدة هي امتلاك المصفوفات المربعة فقط للمقلوب . بالطبع ، حتى بعض المصفوفات المربعة لها محددات تساوي صفراً ولهذا لم يحدد مقلوبهـا .

تسمى المصفوفة $\mathscr{A}$ التي محددتها $|A|$ تساوي صفراً بالمصفوفة الفرديـــة (*singular*). سنهتم فقط بالمصفوفات التي لها مقلوب ، اي المصفوفات المسماة غير فردية (*nonsingular*) . ويكون ضرب المصفوفة ومقلوبها تبادلياً ومساوياً لمصفوفة الوحدة :

$$\mathscr{Q}\mathscr{Q}^{-1} = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{Q} = \mathscr{E}$$

حالة خاصة لضرب المصفوفة :

تحدث الحالة الخاصة لضرب المصفوفةعند التعامل مع المصفوفات التي تمتلك عناصر لاتساوي صفرا موضوعة في مربع على طول الخط القطري ، كما هو مبين فـــي المصفوفتين الاتيتين .

$$\left[\begin{array}{cc|c|ccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 1 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 4 & 0 & 1 \end{array}\right] \left[\begin{array}{cc|c|ccc} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 3 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 1 & 1 \end{array}\right].$$

يكون ناتج هاتين المصفوفتين للرتبة المبينة في اعلاه ، كالاتي :

The product of these two matrices taken in the above order is:

$$\left[\begin{array}{cc|c|ccc} 4 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 8 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 13 & 3 & 10 \\ 0 & 0 & 0 & 10 & 3 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 5 & 9 \end{array}\right]$$

ان المظهر الاكثر وضوحا للمصفوفة الناتجة هذه كونها مجمعة (blocked) بالطريقة نفسها لمعاملاتها ، وليس من الصعب ملاحظة وجوب الحصول على هذا النوع من النتائج دائما . والابعد من ذلك ، ينبغي ان يلاحظ . بسهولة ايصاً . ان العناصر المجمعة في المربع للمصفوفة الناتجة تستنتج فقط من العناصر المطابقة المجمعة فـــي المصفوفات الاصلية .وهكذا حين تضرب مصفوفتان مجمعتان بالطريقة نفسها فان العناصر المجمعة في كل منها قد تؤخذ بشكل مستقل عن العناصر الاخرى . وخاصة للحالة في اعلاه .

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 2 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 4 & 1 \\ 8 & 7 \end{bmatrix}$$

$$[3] \times [1] = [3]$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 3 & 2 \\ 1 & 2 & 2 \\ 4 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 3 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 13 & 3 & 10 \\ 10 & 3 & 8 \\ 2 & 5 & 9 \end{bmatrix}$$

يطلق على التجمع من المصفوفات المجمعة جميعها على طول الخط القطري بالطريقة نفسها بمعامل المجمع (*block-factored*) .تعد هذه الخاصية ذات اهمية كبيرة في الوقت الحاضر .

خاصيات المصفوفات المقارنة ·

تعد الخاصية (*character*) من النقاط المهمة للمصفوفة المربعة ، وهـــي ببساطة مجموع عناصر الخط القطري ، وتعطى عادة الرمز χ (Greek chi) وهــكــذا ،

$$\chi_{\mathscr{A}} = \sum_j a_{jj}$$

سنثبت الان النظريات المهمة التي تأخذ بنظر الاعتبار سلوك الخاصيات .
اذا كان $\mathscr{C} = \mathscr{A}\mathscr{B}$ و $\mathscr{D} = \mathscr{B}\mathscr{A}$ ، فان خاصيات $\mathscr{C}$ و $\mathscr{D}$ تكون متساوية .

الاثبــات

$$\chi_{\mathscr{C}} = \sum_j c_{jj} = \sum_j \sum_k a_{jk} b_{kj}$$

$$\chi_{\mathscr{D}} = \sum_k d_{kk} = \sum_k \sum_j b_{kj} a_{jk}$$

$$= \sum_j \sum_k b_{kj} a_{jk} = \sum_j \sum_k a_{jk} b_{kj} = \chi_{\mathscr{C}}$$

تمتلك المصفوفات المقارنة (*Conjugate matrices*) خاصيات متشابهة وترتبط المصفوفات المقارنة بتشابه التحول بالطريقة نفسها مثل العناصر المقارنة في المجموعة .وهكذا ، اذا كانت المصفوفتان $\mathscr{R}$ و $\mathscr{P}$ متقارنتين ، فان هناك مصفوفة اخرى ، $\mathscr{Q}$ ، مثل :

$$\mathscr{R} = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P}\mathscr{Q}$$

ونظراً لان قانون جمع الحدود يصح لضرب المصفوفة ، فان النظرية تبرهن بالطريقة الاتيـــة :

الاثبـــات

$$\begin{aligned} \chi \text{ of } \mathscr{R} &= \chi \text{ of } \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P}\mathscr{Q} = \chi \text{ of } (\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P})\mathscr{Q} \\ &= \chi \text{ of } \mathscr{Q}(\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{P}) = \chi \text{ of } (\mathscr{Q}\mathscr{Q}^{-1})\mathscr{P} \\ &= \chi \text{ of } \mathscr{P} \end{aligned}$$

ترقيم المصفوفة للتحولات الهندسية :

احد التطبيقات المهمة للمصفوفة الجبرية هو التعبير عن تحولات النقطة – او مجموعة النقاط التي تحدد الجسم في الفراغ .لقد طبقنا سابقاً الانواع الخمسة من العمليات في وصف تماثل الجزيئة او اي جسم.اخر : E, σ, i, C_n, S_n .ويمكن وصــف كل واحد من هذه الانواع من العمليات بواسطة مصفوفة المتطابقة (*Identity*) . عندما تعرض نقطة لها الاحداثيات x, y, z الى عمليــة متطابقــة ، تكون احداثياتها الجديدة هي نفسها كما للنقطة الاصلية ، x, y, z ، .يمكن التعبيــر عن ذلك بمعادلة مصفوفة كالاتي :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

وهكذا، توصف العملية المتطابقة بوحدة المصفوفة .

الانعكاسات *Reflections.* اذا اختير مستو للانعكاس لينطبق مــع المستوي الديكارتي الاساس (اي مستوي $xy, xz,$ او yz) ، فان لانعكـاس النقطة العامة تأثيراً في تغيير اشارة الاحداثي المقاس عموديا على المستوي في حين يترك الاحداثيان اللذان يحدد محوراهما المستوي بدون تغيير .وهكذا ، للانعكاسات فـي المستويات الثلاثة الاساس ، يمكن كتابة معادلات المصفوفة الاتية ·

$$\sigma(xy):\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\y\\\bar{z}\end{bmatrix}$$

$$\sigma(xz):\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}x\\\bar{y}\\z\end{bmatrix}$$

$$\sigma(yz):\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\bar{x}\\y\\z\end{bmatrix}$$

الانقلاب *Inversion*

لتغيير اشارات جميع الاحداثيات بدون تبديل اي منها ، من الواضح اننـــا نحتاج وحدة المصفوفة سالبة ، مثل

$$\begin{bmatrix}-1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x\\y\\z\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\bar{x}\\\bar{y}\\\bar{z}\end{bmatrix}$$

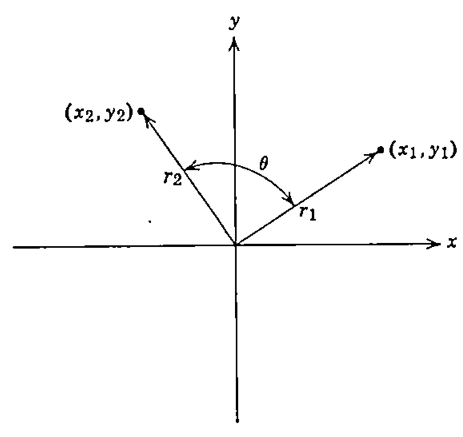
الدوران الحقيقي *Proper Rotation*

بتحديد محور الدوران بشكل المحور z ، يلاحظ اولا ان الاحداثي z لايتغير باي دوران حول المحور z .وهكذا ، فالمصفوفة التي نبحث عنها يجب ان يكون قسم منها ، كالاتـــي :

$$\begin{bmatrix}&&0\\&&0\\0&0&1\end{bmatrix}$$

يمكن بعد ذلك حل مسألة ايجاد العناصر الاربعة المفقودة بشكل مسألة ثنائية البعد فــي مستوي xy .

لنفترض ان هناك نقطة في المستوي Xy ذي الاحداثيات x_1 و y_1 ، كما هو مبين في الشكل ادناه ،



تحدد هذه النقطة الموجه r_1 . بينها وبين المركز. لنفترض الآن ان هذا الموجه يدور خلال زاوية مقدارها θ بحيث ينتج موجه جديد . r_2 . ينتهي عند النقطة x_2 و y_2 . نبحث الآن عن كيفية ارتباط الاحداثيات x_2 و y_2 بالاحداثيات الاصلية x_1 و y_1 والزاوية θ . وليس من الصعب الحصول على هذه العلاقة . عندما يدور المكون x_1 ,r_1.

بمقدار θ سيصبح x' الذي يمتلك المكون x من $x_1 \cos \theta$ والمكون y من $x_1 \sin$. وبالطريقة نفسها . يتحول المكون y من r_1, y_1 عند الدوران بمقدار θ الى الموجه الجديد y' الذي يمتلك المكون x من $-y_1 \sin \theta$ ولمكون y من $y_1 \cos \theta$. والآن يجب تساوي x_2 و y_2 مكونات r_2 لمجموع مكونات x و y من x' و y' . بحيث ان :

$$x_2 = x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta$$
$$y_2 = x_1 \sin \theta + y_1 \cos \theta \qquad (4.1\text{-}2)$$

يمكن كتابة التحول المعبر عنه بالمعادلات 4.1 على شكل مصفوفة، بالطريقة الآتية :

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

تمثل هذه النتيجة الدوران على عكس اتجاه عقرب الساعة . ولكون $\cos \phi = \cos(-\phi)$ في حين $\sin \phi = -\sin(-\phi)$. يجب ان تكون المصفوفة باتجاه عقرب الساعة للدوران خلال الزاوية ϕ ، كالآتي :

$$\begin{bmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}$$

واخيراً ، تكون معادلة المصفوفة الكلية للدوران باتجاه عقرب الساعة خلال ϕ حول المحور z ، كالآتي :

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix}$$

الدوران غير المناسب *Improper Rotation* . لما كان الدوران غير المناسب خلال الزاوية ϕ حول المحور z ينتج التحول نفسه للاحداثيين x و y كما يفعل الدوران المناسب خلال الزاوية نفسها ، لكن بالاضافة الى ذلك يغير اشارة الاحداثي z ، بحيث يستنتج مباشرة من المعادلة التي تم اشتقاقها

ان مصفوفة الدوران باتجاه عقرب الساعة هي :

$$\begin{bmatrix} \cos\phi & \sin\phi & 0 \\ -\sin\phi & \cos\phi & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

من الواضح انه يمكن الحصول على هذه المصفوفة بضرب مصفوفات الدوران والانعكاس في المستوي xy .

وبصورة عامة ، يمكن ضرب المصفوفات التي تصف عمليات التماثل سوية بحيث ان ناتج اي اثنتين هو مصفوفة (مصفوفة اخرى عادة) لعملية ما .فمثلا ، بينا سابقا نوعاً ما شيئاً مملاً ، ان خط تقاطع مستويين عموديين للتماثل يجب ان يكون محورا تماثليا ثنائي المرة. يمكن استعمال المصفوفات لبيان الشيء نفسه بصورة دقيقة جداً وهكذا ، يوجد لكل من σ_{xz}, σ_{yz} , و $C_2(z)$:

$$\underset{\sigma_{xz}}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}\underset{\sigma_{yz}}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}} = \underset{\sigma_{yz}}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}\underset{\sigma_{xz}}{\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}} = \underset{C_2(z)}{\begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}}$$

وبالرموز ، اذا استخدم تجمع من العمليات الهندسية A, B, C, D .... ، بصورة متعاقبة فانه يعطي محصلة التأثير نفسه مثل العملية الفردية X ، اي ان :

$$\cdots DCBA = X$$

بعد ذلك تضرب نواتج المصفوفات التي تمثل هذه العمليات بالترتيب نفســه

لتعطي المصفوفة المطابقة الى X . مثل

$$\mathscr{D}\mathscr{C}\mathscr{B}\mathscr{A} = \mathscr{X} \cdots$$

ويعرف المقلوب $\mathscr{A}^{-1}$ للمصفوفة $\mathscr{A}$ بالمعادلة الاتية

$$\mathscr{A}\mathscr{A}^{-1} = \mathscr{A}^{-1}\mathscr{A} = \mathscr{E}$$

اذ تمثل $\mathscr{E}$ وحدة المصفوفة .

تسمى جميع المصفوفات التي حصلنا عليها في اعلاه اضافة الى جميع المصفوفـــات الاخرى التي تصف تحولات التحمع من الاحداثيات العمودية بواسطة الدورانـــات المناسة وغير المناسة بالمصفوفات المتعامدة (orthogonal matrices) وتمتلك خاصية مناسة في كون ان الحصول على مقلوبها يتم بتديل الاعمدة والصفوف وهكذا يكون مقلوب المصفوفة

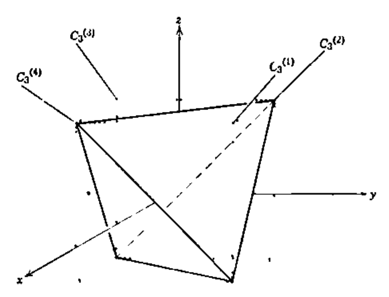
$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{is} \quad \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

كما اثبت بواسطة .

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ولما كانت الدورانات بمقدار ϕ مع اتجاه عقرب الساعة وعلى عكسه عمليات متعاكسة ، يجب ان تكون مصفوفاتها معكوسة بعضها للبعض الاخر وهكذا ، يمكن استنتاج العلاقة بين مصفوفات هاتين العمليتين بالقول ان احداهما يجب ان تبـدل بالاخرى

وللتوضيح الاكثر عموما عن كيفية استعمال المصفوفات للتعبير عن عمليات التماثل نأخذ بنظر الاعتبار عمليات C_3 الثمانية لرباعي السطوح . كما هو مبين في الشكل الاتي



لنأخذ اولاً التأثير على نقطة عامة لها الاحداثيات $x, y,$ و z للدوران مع اتّجاه عقرب الساعة بمقدار $2\pi/3$ حول المحور $C_3^{(1)}$. يعمل ذلك على تحويل y الى x وتحويل y الى z . اي ان $[x, y, z]$ يصبح $[y, z, x]$. وبكتابة التجمعين من الاحداثيات بشكل مصفوفات عمودية . يلاحظ امكانية وصف عملية الدوران بمعادلة المصفوفة الاتيــة :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y \\ z \\ x \end{bmatrix}$$

وبالطريقة نفسها يوصف الدوران على عكس اتجاه عقرب الساعة (او C_3^2 مــع اتجاه عقرب الساعة) كالاتي :

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z \\ x \\ y \end{bmatrix}$$

وتكون المصفوفات لدورانات C_3 و C_3^2 حول محاور C_3 الاخرى . كالاتي :

$C_3^{(2)}$

$$C_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad C_3^2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$C_3^{(3)}$

$$C_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad C_3^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$C_3^{(4)}$

$$C_3 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \qquad C_3^2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

ولما كانت دورانات C_3 و C_3^2 في اي زوج حول محور C_3 المعين متعاكسة لبعضها البعض الآخر ، فان المصفوفات التي تمثلها يجب ان تكون متعاكسة ايضاً . والابعد من ذلك ، بما اننا نتعامل مع المصفوفات المتعامدة ، فان كل مصفوفة في كل زوج بديل للاخرى ، وسنلاحظ ان ذلك صحيح .

مع هذا التجمع من المصفوفات يسهل بيان ان ناتج اي دورانين ثلاثي المرة حول محاور مختلفة هو دوران ثنائي المرة حول احد المحاور الديكارتية . على سبيل المثال ، يمكن الحصول على ناتج C_3 حول $C_3^{(1)}$ و C_3^2 حول $C_3^{(3)}$ بضرب المصفوفة :

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

تمثل المصفوفة الناتجة دوران ثنائي المرة حول المحور x . ويكون ناتج اي مصفوفة لعملية C_2 مع اية مصفوفة لعملية C_3 أو $C_3{}^2$ مصفوفة لعملية اخرى C_3 أو $C_3{}^2$.

فمثلاً ، تعطي عملية C_2 حول المحور x مضروبـــة بعملية $C_3{}^2$ حول المحور $C_3{}^{(2)}$ ، المصفوفة :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

وهي المصفوفة لدوران $C_3{}^2$ حول المخور $C_3{}^{(4)}$. ومن الاستمرار في هذه الطريقة ، يمكن ان ينتج التجمع الكلي من العمليات التي يعتمد وجودها على اربعة محاور C_3 مرتبة كما هو مبين . يتكون هذا التجمع الذي يكون مجموعة من عمليات C_3 الثماني وعمليات C_2 الثلاث والمتطابقة . وتعرف المجموعة التي تكونها بشكل مجموعة T الدورانية النقية .

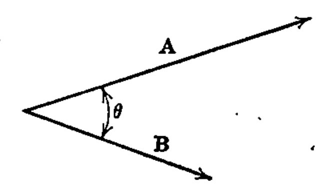
ان مافعلناه الآن هو استبدال العملية الجبرية لضرب المصفوفات للعملية الهندسية من التطبيق المتعاقب لعمليات التماثل . تضرب المصفوفات سوية بحسب النموذج نفسه كما تفعل عمليات التماثل ، ومن الواضح وجوب ذلك ، لان تكوينها يجعلها تفعله . سيلاحظ في الفقرة القادمة ان لهذا النوع من العلاقة بين تجمع من المصفوفات ومجموعة من العمليات التماثلية اهمية وفائدة كبيرتين .

الموجهات ونواتجها غير الاتجاهية :

نظراً لاعتماد المناقشات الاساسية في الفقرة (4.3) ، بدرجة كبيرة ، على فرضية الموجهات المتعامدة عموماً (فراغ ثنائي البعد مضاعف) ، تشتمل هذه الفقرة على ملخص واضح للضروريات اللازمة .

يمكن تعريف الموجه في فراغ ثنائي البعد – p بأطوال مساقطه على كل تجمع من محاور p المتعامدة في ذلك الفراغ . وعلى سبيل المثال ، يمتلك الموجه A ، في فراغ حقيقي ، مع الاحداثيات x_1, y_1, z_1 لنهايتيه الخارجيتين المسقط A_x ذو الطول x_1 على المحور x والمسقط A_y ذو الطول y_1 على المحور y والمسقط A_z ذو الطول z_1 على المحور z .

يسمى احد انواع النواتج لموجهين بالناتج غير الموجه (scalar product) لانه يمثل عدداً ، غير اتجاهي . وقد يعّرف ذلك بشكل ناتج اطوال موجهين مضروباً في جيب تمام الزاوية بينهما . ويشار الى الناتج غير الاتجاهي بوضع نقطة بين الرموز. نشير الى الموجه بشكل **A** والى طوله A ومساقطه على المحاور الاحداثية بـواسطة ، مثل ، A_x, A_y ، —— .



اذا كان الموجهان **C** و **D** متعامدين orthogonal ، فان الناتج غير الموجه او « النقطة » يكون صفراً

$$\mathbf{C} \cdot \mathbf{D} = CD \cos 90° = 0$$

واذا كانا متوازيين اوعلى استقامة واحدة ، يكون ناتجهما غير الموجه مساوياً لناتج طوليهما لأن $\cos ° = 1$.

هناك طريقة مكافئة لكنها اكثر فائدة في كتابة الناتج غير الموجه لموجهين . لنفترض ان هناك موجهين **A** و **B** يقع كلاهما في المستوي xy ، ولنجعل **A** يعمل زاوية ϕ مع المحور x ويعمل **B** زاوية اكبر ψ . لذلك تكون الزاوية θ, بين **A** و**B** $(\psi - \phi)$ وهكذا ،

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB \cos \theta = AB \cos (\psi - \phi) \qquad (4.1\text{-}3)$$

والان ، تكون مكونات **A** ، اي مساقطة على المحورين x و y ، كالآتي :

$$A_x = A \cos \phi$$
$$A_y = A \sin \phi \qquad (4.1\text{-}4)$$

بصورة مشابهة للموجه **B** :

$$B_x = B \cos \psi$$
$$B_y = B \sin \psi \qquad (4.1\text{-}5)$$

وباستعمال متطابقة مثلثية ، يمكن كتابة معادلة 4.1-3 كالآتي :

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = AB (\cos \phi \cos \psi + \sin \phi \sin \psi)$$

التي يمكن ترتيبها الى :

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A \cos \phi \, B \cos \psi + A \sin \phi \, B \sin \psi$$

وبتعويض العلاقتين. 4.1-4 و 4.1-5 . ، نحصل على :

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_x B_x + A_y B_y$$

وهكذا ، يتضح ان الناتج غير الموجه للموجهين A و B في فراغ ثنائي البعد يساوي مجموع النواتج لمكوناتهما بدون حدود عرضية cross terms (مثل $A_x B_y$) وتمثل هذه النتيجة حالة خاصة فقط للقاعدة العامة في فراغ ثنائـــي البعـد

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = \sum_{i=1}^{p} A_i B_i$$

يمكن الآن اعادة تعريف القاعدة لتعامد موجهين في فراغ ثنائي البعد p بأنها تحتاج الى :

$$\sum_{i=1}^{p} A_i B_i = 0$$

وقد يكتب مربع طول الموجه بشكل :

$$A^2 = \sum_{i=1}^{p} A_i^2$$

4.2 تمثيلات المجاميع *Representations of Groups*

يمكن ان يعرف تمثيل المجموعة ، من النوع الذي سنهتم به ، على شكل تجمع من مصفوفات ، تتطابق كل منها مع عملية منفردة في المجموعة ، يتحد بعضها مع البعض الآخر بطريقة موازية للطريقة التي تتحد بها عناصر المجموعة – وهي عمليات

التماثل ، في هذه الحالة . وهكذا ، اذا اتحدت عمليتان تماثليتان ، مثل C_2 و σ لتعطيا الناتج C_2' ، بعد ذلك يجب ان تضرب المصفوفات التي تتطابق مع C_2 و σ سوية لتعطي المصفوفة المطابقة مع C_2' . لكننا لاحظنا سابقاً انه اذا تطابقت المصفوفات مع جميع العمليات التي كتبت بصورة صحيحة ، فمن الطبيعي ان يكون لها هذه الخاصية.

لنأخذ ، مثلا ، اجراء تمثيل مجموعة C_{2v} . تتكون هذه المجموعة من العمليات $E, C_2, \sigma_v, \sigma_v'$ ، لنقول ان المحور C_2 يتطابق مع المحور z للنظـــام الاحداثي ولنجعل σ_v المستوي xz و σ_v' المستوي yz . يمكن بسهولة ملاحظة المصفوفات المؤثرة في تحولات نقطة عامة ، كالآتي :

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad C_2: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_v: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma'_v: \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

ويكون الآن جدول ضرب المجموعة ، كالاتي :

	E	C_2	σ_v	σ'_v
E	E	C_2	σ_v	σ'_v
C_2	C_2	E	σ'_v	σ_v
σ_v	σ_v	σ'_v	E	C_2
σ'_v	σ'_v	σ_v	C_2	E

ومن السهل بيان امكانية ضرب المصفوفات بالطريقة نفسهـا ، فمثلاً . :

$$\sigma_v C_2 = \sigma'_v$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

مرة اخرى ، يمثل كل عنصر في مجموعة C_{2v} مقلوب نفسه ، وهكذا ، يجب ان يكون ذلك صحيحاً بالنسبة للمصفوفات . ويمكن بيان صحة ذلك بسهولة ؛ فمثلا :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

وبطريقة واحدة هي اخذ تحولات النقطة العامة بنظر الاعتبار انتجنا تجمعا من المصفوفات التي تكون تمثيل المجموعة C_{2v} . وقد يتضح أننا فعلنا الشيء نفسه للمجموعة T (في فقرة سابقة من هذا الفصل) .

والسؤال الذي يطرح نفسه عند هذه النقطة هو : كم من التمثيلات يمكن ان نجد لاية مجموعة معينة ، مثل C_{2v} ، للاستمرار به على سبيل التمثيل ؟ والجواب هو : عدد كبير جداً ، يحدد فقط بذكاء لتقسيم طرق انتاج هذا العدد . هناك اولاً طريقة بسيطة

يتم الحصول عليها بتعيين 1 او1− لكل عملية ، مثل :

E	C_2	σ_v	σ'_v
1	1	1	1
1	−1	1	−1
1	−1	−1	1
1	1	−1	−1

بعد ذلك ، هناك تمثيلات عديدة برتبة عالية . وعلى سبيل المثال ، اذا اردنا تعيين ثلاثة موجهات وحدة صغيرة متجهة على طول المحاور $x, y,$ و z لكل من الذرات في جزيئة الماء وكتابة المصفوفات التي تمثل التغيرات والتبادلات لهذه الموجهات وتطبيق العمليات ، تجمع من اربعة مصفوفات 9×9 مكونة تمثيلاً للمجموعة التي يتم الحصول عليها . وباستعمال CH_2Cl_2 بالطريقة نفسها ، يمكن ان نحصل على تمثيل يتكون من 15×15 مصفوفة . على اية حال ، يعد وجود عدد محدود من التمثيلات ، لاية مجموعة . ذا اهمية اساسية ، وسنشرح الآن منشأ وخواص هذه التمثيـــــلات .

لنفترض ان هناك تجمعاً من المصفوفات $\mathscr{E}, \mathscr{A}, \mathscr{B}, \mathscr{C}.$، ––– تكّون تمثيلاً للمجموعة . اذا أجرينا تحويلاً متشابها على كل مصفوفة . حصلنا على تجمع جديد من المصفوفات :

$$\mathscr{E}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{E}\mathscr{Q}$$
$$\mathscr{A}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{Q}$$
$$\mathscr{B}' = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{B}\mathscr{Q}$$

ومن السهل اثبات ان التجمع الجديد من المصفوفات هو تمثيل للمجموعة ايضاً . لنفترض ان :

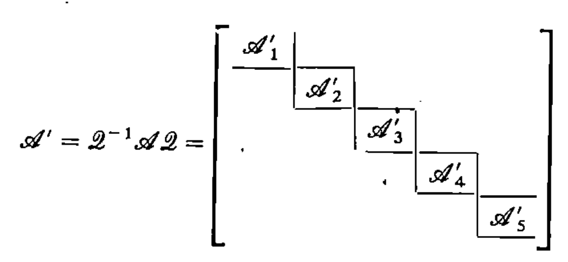
$$\mathscr{A}\mathscr{B} = \mathscr{D}$$

ومن ثمّ

$$\mathscr{A}'\mathscr{B}' = (\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}\mathscr{Q})(\mathscr{Q}^{-1}\mathscr{B}\mathscr{Q}) = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{A}(\mathscr{Q}\mathscr{Q}^{-1})\mathscr{B}\mathscr{Q}$$
$$= \mathscr{Q}^{-1}(\mathscr{A}\mathscr{B})\mathscr{Q} = \mathscr{Q}^{-1}\mathscr{D}\mathscr{Q} = \mathscr{D}'$$

ومن الواضح ان جميع النواتج في التجمع من المصفوفات $\mathscr{E}', \mathscr{A}', \mathscr{B}'$ ––– يكون متوازياً مع تمثيلات $\mathscr{E}, \mathscr{A}, \mathscr{B},$ –––، لان التجمع الاولي يكوّن ايضاً تمثيلاً .

لنفترض الآن انه حين تتحول المصفوفة $\mathscr{A}$ الى $\mathscr{A}'$ باستعمال $\mathscr{Q}$ اومصفوفة اخرى ، نجد $\mathscr{A}'$ هي مصفوفة معاملات المجمع ، فمثلاً :



فاذا حصرت الآن كل من المصفوفات $\mathscr{A}', \mathscr{B}', \mathscr{C}$ وغيرها ، بالطّريقة نفسها ، ومن ثمّ كما هو مبين في الفقرة (4.I) ، امكن ضرب مجمعات كل مصفوفة سوية بصورة منفصلة ، وهكذا ، تكتب مثل هذه المعادلات كالآتي :

$$\mathscr{A}'_1\mathscr{B}'_1 = \mathscr{D}'_1$$
$$\mathscr{A}'_2\mathscr{B}'_2 = \mathscr{D}'_2$$
$$\mathscr{A}'_4\mathscr{B}'_4 = \mathscr{D}'_4$$
$$\cdots$$

ولهذا فان التجمعات المختلفة للمصفوفات هي نفسها تمثيلات للمجموعة .

$$\mathscr{E}'_1, \mathscr{A}'_1, \mathscr{B}'_1, \mathscr{C}'_1, \mathscr{D}'_1, \cdots$$
$$\mathscr{E}'_2, \mathscr{A}'_2, \mathscr{B}'_2, \mathscr{C}'_2, \mathscr{D}'_2, \cdots$$
$$\cdots$$

لذلك ، يسمى التجمع من المصفوفات $\mathscr{E}, \mathscr{A}, \mathscr{B}, \mathscr{C}, \mathscr{D},$ ، ——— ، بالتمثيل المختزل (*reducible* representation) ، لانه من الممكن استعمال بعض المصفوفات ، في هذه الحالة ، لتحوّل كل مصفوفة في التجمع الى مصفوفة جديدة بحيث تتمكن جميع المصفوفات الجديدة من الانفصال بالطريقة نفسها لتعطي اثنين او اكثر من التمثيلات ذات البعد الاصغر . (يمثل بعد التمثيل رتبة المصفوفات المربعة المكونة له .) فاذا كان غير ممكن ايجاد تحوّل متشابه يختزل جميع المصفوفات للتمثيل المعين بالطريقة المبينةفي أعلاه ، يسمى التمثيل غير مختزل (*irreducible*) . وتعد التمثيلات غير المختزلة للمجموعة ذات اهمية اساسية وستشرح خواصها الرئيسة في أدناه.

4.3 « نظرية التعامد العظمة » ونتاتجها :

يمكن اشتقاق جميع خواص تمثيلات المجموعة وخاصياتها التي تعد مهمة في التعامل مع المسائل في نظرية التكافؤ والديناميك الجزيئي من احدى النظريات الاساسية التي تهتم بعناصر المصفوفات المكونة للتمثيلات غير المختزلة في المجموعة .

ولتعريف هذه النظرية ، التي سنبينها بدون اثبات* ، ينبغي ادخال بعض الترقيم . يشار الى رتبة المجموعة ، كالسابق ، بالرمز h. ويشار الى البعد لتسلسل i في التمثيل ، التي هي رتبة كل مصفوفة مكونة للمجموعة ، بالرمز l_i. ويعطى الرمز R للعمليات المختلفة في المجموعة . ويشار الى تطابق العنصر في التسلسل m للصف والتسلسل n في عمود المصفوفة مع عملية R في التسلسل i للتمثيل غير المختزل بالرمز $\Gamma_i(R)_{mn}$ واخيرا من الضروري اخذ المعقد المقارن لمعامل واحد الى جهة اليسار اذا ما كان تخيلياً او مشتملا على اعداد معقدة .

قد تعرف نظرية التعامد العظيمة (The great orthogonality theorem) بالطريقة الاتية :

$$\sum_R [\Gamma_i(R)_{mn}][\Gamma_j(R)_{m'n'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}} \delta_{ij} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \qquad (4.3\text{-}1)$$

يعني ذلك انه في تجمع من المصفوفات المكونة لاي تمثيل واحد غير مختزل يسلك اي تجمع لعناصر المصفوفة المطابقة ، واحد من كل مصفوفة ، بشكل مكونات ، في الفراغ ثنائي البعد – h بحيث تكون جميع هذه الموجهات متعامدة ، ويعدل (normalized) كل منها بحيث يساوي مربع طوله h/l_i. وقد يكون هذا التفسير لمعادلة 4.3-1 اكثر وضوحا اذا اخذنا هذه المعادلة بشكل ثلاث معادلات ابط كما كانت عليه ، تحتويه كل منها خلالها .وستهمل الاشارة الموضحة للمعقد المقارن للتبسيط ، ولكن ينبغي التذكر بانه يجب استعمالها عند اشتراك اعداد المعقد . تكون المعادلات الثلاث الابسط كالاتي :

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_j(R)_{mn} = 0 \quad \text{if} \quad i \neq j \qquad (4.3\text{-}2)$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{m'n'} = 0 \quad \text{if} \quad m \neq m' \quad \text{and/or.} \quad n \neq n' \qquad (4.3\text{-}3)$$

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mn} \Gamma_i(R)_{mn} = h/l_i \qquad (4.3\text{-}4)$$

وهكذا ، اذا اختلفت الموجهات لكونها مختارة من مصفوفات ذات تمثيلات مختلفة ، فانها تكون متعامدة (4.3-2) . واذا تم اختيارها من التمثيل نفسه او من تجمعات مختلفة من العناصر في مصفوفات لها هذا التمثيل ، فانها تكون متعامدة

---

* يمكن ملاحظة الاثبات ذو الاهمية في مكان آخر ، مثلاً :

by H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, John Wiley, New York, 1944, p. 371.

(4.3-3) . و اخيراً ، تعبر 4.3-4 عن الحقيقة في ان مربع طول اي واحد من هذه الموجهات يساوي h/l_i .

سنشرح الان خمس قواعد مهمة عن التمثيلات غير المختزلة وخاصياتها .

1. يساوي مجموع مربعات ابعاد التمثيلات غير المختزلة للمجموعة رتبة المجموعة ، اي ان :

$$\Sigma l_i^2 = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots = h \qquad (4.3\text{-}5)$$

البرهان : يعد الاثبات الكامل طويلا ولن يعطي هنا . لكن من السهل بيان ان Σl_i^2 تكون اصغر او تساوي h . يوجد في المصفوفة من الرتبة l عدد l^2 من العناصر وهكذا ، يعطي كل تمثيل غير مختزل ، Γ_i ، عدد l_i^2 من الموجهات ثنائية البعد h تحتاج النظرية الاساس الى كون هذا التجمع ، $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots$ ، من الموجهات متعامداً . ونظراً لانعدام وجود اكثر من عدد h من الموجهات ثنائية البعد h ، فقد لايزيد المجموع $l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + \cdots$ عن h . ولما كانت ، $\chi_i(E)$ ، خاصية تمثيل E في تسلسل i للتمثيل غير المختزل مساوية لرتبة التمثيل ، امكن ايضاً كتابة هذه القاعدة بشكل .

$$\sum_i [\chi_i(E)]^2 = h \qquad (4.3\text{-}5a)$$

2. يساوي مجموع مربعات الخاصيات لاي تمثيل غير مختزل h ، اي ان :

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = h \qquad (4.3\text{-}6)$$

الاثبات . من معادلة 4.3-1 يمكن ان نكتب

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_i(R)_{m'm'} = \frac{h}{l_i} \delta_{mm'}$$

وبجمع الجهة اليسرى بالنسبة الى m و m' ، نحصل على :

$$\begin{aligned}\sum_{m'} \sum_m \sum_R \Gamma_i(R)_{mm} \Gamma_i(R)_{m'm'} &= \sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_{m'} \Gamma_i(R)_{m'm'} \right] \\ &= \sum_R \chi_i(R) \chi_i(R) \\ &= \sum_R [\chi_i(R)]^2\end{aligned}$$

في حين يعطي تجميع الجهة اليمنى بالنسبة الى m و m'

$$\frac{h}{l_i} \sum_{m'} \sum_m \delta_{mm'} = \frac{h}{l_i} l_i = h$$

وهكذا ، تبرهن معادلة 4.3-6.

3 تكون الموجهات التي مكوناتها خاصيات لاثنين من التمثيلات غير المختزلة المختلفة متعامدة ، اي ان

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = 0 \quad . \quad i \neq j$$ حين... (4.3-7) الاثبات

الاثبات بجعل $m = n$ في معادلة 4.3-2, نحصل على :

$$\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_j(R)_{mm} = 0 \quad \text{if} \quad i \neq j$$

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = \sum_R \left[\sum_m \Gamma_i(R)_{mm} \sum_m \Gamma_j(R)_{mm}\right]$$

$$= \sum_m \left[\sum_R \Gamma_i(R)_{mm}\Gamma_j(R)_{mm}\right] = 0$$

4.في التمثيل المعين (مختزل او غير مختزل) تكون خاصيات جميع المصفوفات التي تعود الى عمليات الصنف نفسه متساوية . الاثبات . لما كانت جميع العناصر في الصنف نفسه مقارنة الواحد للآخر ، وجب ان تكون جميع المصفوفات المطابقة للعناصر في الصنف نفسه لاى تمثيل متقارنة . لكننا بينا في الفقرة 4.1 ان للمصفوفات المتقارنة خاصيات متساوية .

5 يساوي عدد التمثيلات غير المختزلة في المجموعة لعدد الاصناف في المجموعة .

البرهان : كما هو الحال للقاعدة الاولى ، لن يعطى اثبات كامل ، لكنه يمكن ان نثبت ان عدد اصناف التجمعات حد اعلى لعدد التمثيلات غير المختزلة . ويمكن دمج معادلة 4.3-6 و 4.3-7 في معادلة واحدة :

$$\sum_R \chi_i(R)\chi_j(R) = h\delta_{ij} \qquad (4.3\text{-}8)$$

اذا اشرنا الان الى عدد عناصر الصنف للتسلسل m بالرمز g_m وعدد عناصر الصنف للتسلسل n بالرمز g_n ، وهكذا ، واذا كان هناك عدد k من الاصناف ، امكن كتابة معادلة 4.3-8 كالاتي :

$$\sum_{p=1}^{k} \chi_i(R_p)\chi_j(R_p)g_p = h\delta_{ij} \qquad (4.3\text{-}9)$$

اذ تشير R_p الى اي من العمليات في صنف التسلسل p . تتضمن معادلة 4.3-9 ان كميات k $\chi_i(R_p)$ ، في كل تمثيل Γ_i تسلك مثل مكونات الموجه ثنائي البعد k وان هذه الموجهات k تكون متعامدة . وبما ان موجهات k ثنائي البعد k فقط يمكن ان تكون متعامدة ، فانه لاتوجد اكثر من k من التمثيلات غير المختزلة في المجموعة التي تمتلك عدد k من الاصناف .

لنأخذ الان التمثيلات غير المختزلة لعدة مجاميع نموذجية لملاحظة كيفية انطباق هـذه القواعد . تتكون مجموعة C_{2v} من اربعة عناصر كل منها في صنف منفصل ، لذلك (القاعدة الخامسة) يوجد اربعة تمثيلات غير مختزلة لهذه المجموعة . لكنه (القاعدة الاولى) من الضروري ايضا ان يساوي مجموع مربعات ابعاد هذه التمثيلات الى h . وهكذا ، فاننا نبحث عن تجمع من اربعة اعداد صحيحة موجبة ، l_4 ، l_1, l_2, l_3 ، التي تحقق العلاقة :

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 = 4$$

من الواضح ان الحل الوحيد هو

$$l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$$

وهكذا ، تمتلك مجموعة C_{2v} اربعة تمثيلات غير مختزلة احادية البعد .

يمكن ايجاد خاصيات هذه التمثيلات الاربعة غير المختزلة - التي تمثل في هـذه الحالة التمثيلات نفسها لان الابعاد هي 1 - بالاعتماد على خواص الموجه للتمثيلات والقواعد المشتقة في اعلاه . يتضح ان احد الموجهات المناسبة في الفراغ 4 يمتلك المكون 1 المطابق الى E هو

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1

للمعادلة

$$\sum_R [\chi_1(R)]^2 = 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 = 4$$

وهكذا ، تحققت القاعدة الثانية . والان يجب ان تكون جميع التمثيلات الاخـرى مشابهة لما يأتي :

$$\sum_R [\chi_i(R)]^2 = 4$$

التي يمكن ان تصح فقط اذا كان كل $\chi_i(R) = \pm 1$. والأبعد من ذلك ، لغرض ان يكون كل واحد من التمثيلات الاخرى متعامداً مع Γ_1 (القاعدة الثالثة والمعادلة 4.3-7) ، يجب ان يكون اثنان 1+ واثنان 1− ، وهكذا :

$$(1)(-1) + (1)(-1) + (1)(1) + (1)(1) = 0$$

ولهذا ، فان هناك

	E	C_2	σ_v	σ_v'
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	−1	1
Γ_3	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1

تكون هذه التمثيلات ايضاً متعامدة ايضاً الواحد على الآخر . . ، لنأخذ Γ_2 و Γ_4، يصبح

$$(1)(1) + (-1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) = 0$$

وهكذا ، وهذه هي التمثيلات الاربعة غير المختزلة لمجموعة C_{2v} .

ومثال اخر لعمل هذه القواعد ، نأخذ بنظر الاعتبار مجموعه C_{3v} . تتكون هــذه المجموعة من العناصر الاتية المبينة حسب الاصناف :

$$E \quad 2C_3 \quad 3\sigma_v$$

لذلك ، يتضح في الحال ان هناك ثلاثة تمثيلات غير مختزلة ، فاذا اشرنا الى ابعادها بالرموز l_3 ، l_1, l_2 ، نحصل (القاعدة الاولى) .

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 = h = 6$$

والقيم الوحيدة من l_i التي تحقق الاحتياج هي 2 و 1, 1 . والان ، مرة اخرى ، ودائما في اية مجموعة ، هناك تمثيل احادي البعد تساوي جميع خاصياته الى واحد . وهكذا

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1

لاحظ انه (من المعادلة 4.3-9) .

$$1^2 + 2(1)^2 + 3(1)^2 = 6$$

نبحث الآن عن موجه ثان في الفراغ -6 تساوي جميع مكوناته الى ± 1 ويكون عمودياً على Γ_1 يجب ان تتكون مكونات مثل هذا الموجه من ثلاثة $+1$ وثلاثة -1 ونظراً لان $\chi(E)$ يجب ان يكون موجباً دائماً ولما كانت جميع عناصر الصنف نفسه تمتلـــك تمثيلات لها الخاصية نفسها ، فان الاحتمال الوحيد هنا يكون :

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1

والان يكون التمثيل الثالث ثنائي البعد لان $\chi_3(E) = 2$. ولايجاد قيـــم $\chi_3(C_3)$ و $\chi_3(\sigma_v)$ يستفاد من علاقات التعامد (القاعدة الثالثة ، المعادلة 4.3-7) :

$$\sum_R \chi_1(R)\chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[1][\chi_3(\sigma_v)] = 0$$

$$\sum_R \chi_2(R)\chi_3(R) = [1][2] + 2[1][\chi_3(C_3)] + 3[-1][\chi_3(\sigma_v)] = 0$$

وبحل هذه المعادلات ، نحصل على :

$$\begin{aligned} 2\chi_3(C_3) + 3\chi_3(\sigma_v) &= -2 \\ -[2\chi_3(C_3) - 3\chi_3(\sigma_v) &= -2] \\ \hline 6\chi_3(\sigma_v) &= 0 \\ \chi_3(\sigma_v) &= 0 \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} 2\chi_3(C_3) + 3(0) &= -2 \\ \chi_3(C_3) &= -1 \end{aligned}$$

وهكذا ، يكون التجمع الكامل من الخاصيات للتمثيلات غير المختزلة كالآتي :

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	-1
Γ_3	2	-1	0

قد يلاحظ ان Γ_3 مايزال يحتاج الى تدقيق : ينبغي ان يكون مربع طول الموجه الذي يعرفه مساويا الى h (القاعدة الثانية) ، ويتضح ان ذلك صحيح :

$$2^2 + 2(-1)^2 + 3(0)^2 = 6$$

تستنتج هذه الفقرة من اشتقاق العلاقة بين اي تمثيل مختزل للمجموعة والتمثيلات غير المختزلة لتلك المجموعة . وبدلالة التطبيق العملي لنظرية المجموعة على المسائل الجزيئية ، تعد هذه العلاقة ذات اهمية رئيسة . عرفنا سابقا ، لاي تمثيل مختزل . يمكن ايجاد بعض التحول المتشابه الذي يختزل كل مصفوفة الى شكل يتكون من مجمعات على طول الخط القطري تعود كل منها الى تمثيل غير مختزل للمجموعة . وعرفنا ايضا ان خاصية المصفوفة لاتتغير بأي تحول متشابه . وهكذا ، يمكن ان نكتب

$$\chi(R) = \sum_j a_j \chi_j(R) \tag{4.3-10}$$

اذ تمثل $\chi(R)$ خاصية المصفوفة المطابقة للعملية R في التمثيل المختزل . وتمثل a_j عدد المرات التي يظهر فيها مجمع التمثيل غير المختزل للتسلسل j على طول الخط القطري عندما يختزل التمثيل المختزل كليا بالتحول المتشابه الضروري . والان ليس ثم داع للقلق حول السؤال الصعب عن كيفية ايجاد المصفوفات التي تحتاج الى اختزال تمثيلها المختزل كليا لايجاد قيم a_j . يمكن الحصول على العلاقة اللازمة للاشتغال

بالخاصيات لجميع التمثيلات بالطريقة الآتية : نضرب كل جهه من المعادلة 4.3-10 بالحد $\chi_i(R)$ ومن ثم تجمع كل جهة لجميع العمليات .

$$\sum_R \chi(R)\chi_i(R) = \sum_R \sum_j a_j \chi_j(R)\chi_i(R)$$

$$= \sum_j \sum_R a_j \chi_j(R)\chi_i(R)$$

والان لكل من الحدود في المجموع j ، نحصل من المعادلة 4.3-8 على :

$$\sum_R a_j \chi_j(R)\chi_i(R) = a_j \sum_R \chi_j(R)\chi_i(R) = a_j h\delta_{ij}$$

ولما كانت التجمعات من الخاصيات $\chi_j(R)$ و $\chi_i(R)$ تحدد الموجهات المتعامدة، تساوت مربعات اطوالها الى h . وهكذا ، بالجمع لجميع قيم j ، يمكن ان يبقى المجموع لقيم R حيث $i=j$ ، وفي هذه الحالة نحصل على :

$$\sum_R \chi(R)\chi_i(R) = ha_i$$

التي يعاد ترتيبها لتكون

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi(R)\chi_i(R) \qquad (4.3\text{-}11)$$

وهكذا ، يمكن بسهولة ايجاد عدد مرات حدوث التمثيل غير المختزل للتسلسل i في التمثيل المختزل عند معرفة خاصيات كل تمثيل .

لنأخذ احد الامثلة ، نبين في ادناه خاصيات التمثيلات غير المختزلة $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ ، لمجموعة C_{3v} وخاصيات تمثيلين مختزلين ، Γ_a و Γ_b .

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	5	2	−1
Γ_b	7	1	−3

وباستخدام المعادلة 4.3-11 ، نجد للتمثيل Γ_a :

$$a_1 = \tfrac{1}{6}[1(1)(5) + 2(1)(2) + 3(1)(-1)] = 1$$
$$a_2 = \tfrac{1}{6}[1(1)(5) + 2(1)(2) + 3(-1)(-1)] = 2$$
$$a_3 = \tfrac{1}{6}[1(2)(5) + 2(-1)(2) + 3(0)(-1)] = 1$$

وللتمثيل Γ_b :

$$a_1 = \frac{1}{6}[1(1)(7) + 2(1)(1) + 3(1)(-3)] = 0$$
$$a_2 = \frac{1}{6}[1(1)(7) + 2(1)(1) + 3(-1)(-3)] = 3$$
$$a_3 = \frac{1}{6}[1(2)(7) + 2(-1)(1) + 3(0)(-3)] = 2$$

تمثل الاعداد خارج الاقواس اعداد العناصر في كل صنف . تعد النتائج التي تم الحصول عليها في اعلاه محققة لمعادلة 4.3-10 كما يجب ان تكون . وللتمثيل Γ_a ، نحصل على

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_1	1	1	1
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_a	5	2	−1

and for Γ_b

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_2	1	1	−1
Γ_3	2	−1	0
Γ_3	2	−1	0
Γ_b	7	1	−3

وفي الحالات البسيطة ، قد يختزل غالبا التمثيل المختزل بسرعة كبيرة باستعمال المعادلة 4.3-10 ، اي ، بالبحث عن صفوف الخاصيات التي تضاف الى المجموع الصحيح في كل عمود . وللحالات الاكثر تعقيدا ، يفضل عادة استعمال المعادلة 4.3-11 ، وتهييء المعادلة 4.3-10 تدقيقا جيدا للنتائج .

4.4 جداول الخاصية Character Tables :

من خلال جميع التطبيقات الاربعة لنظرية المجموعة والتماثل الجزيئي سيستفاد من ترتيبات مستنبطة تسمى جداول الخاصية . ومن المحتمل جدا مصادفة تجمع من هذه الجداول لكل مجاميع التماثل بين الجزيئات الحقيقية المبينة في الملحق IIIA . سنوضح في هذه الفقرة المعنى والاشارة الى مصدر المعلومات المعطاة في هذه الجداول . لهـذا

الغرض سنختبر بالتفصيل مثالا لجدول الخاصية ، احد الجداول لمجموعة C_{3v} ، وهومبين في ادناه . وقد تم اعطاء الارقام اللاتينية للمناطق الاربعة* الرئيسة في الجدول كمرجع للشرح الاتي :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2-y^2, xy)(xz, yz)$
II	I			III	IV

توجد في الصف الاعلى هذه المداخل : في الزاوية اعلى اليسار رمز Schoenflies للمجموعة . بعد ذلك ، توجد على طول الصف العلوي من الجسم الرئيسي للجدول عناصر المجموعة ، مجمعة في اصناف ، والترقيم هو النوع الموضح في الفقرة 3.15.

المنطقة I . توجد في المنطقة I من الجدول خاصيات التمثيلات غير المختزلة للمجموعة وقد شرحنا ذلك بصورة كاملة في الفقرات السابقة من هذا الفصل ولاتحتاج الى اية ملاحظات اضافية ، هنا

المنطقة II . لقد اشرنا سابقا الى التمثيل للتسلسل i او التجمع من الخاصيات بالرمز Γ_i بطريقة اختيارية . ومع ان ذلك مايزال يلاحظ في بعض المحلات وهو شائع في المراجع الاقدم ، لكن معظم الكتب والبحوث – في الحقيقة ، جميع المؤلفين الناطقين

بالانكليزية – تستعمل في الوقت الحاضر الرموز الموجودة في الجدول C_{3v} في اعلاه وجميع الجداول في الملحق III . لقد افترض R. S. Mulliken هذه التسمية وتسمى الرموز اعتياديا برموز مليكان ، ويعطى معناها كالاتي :

1. يرمز الى جميع التمثيلات احادية البعد بالحرف A او E ، والتمثيلات ثنائية البعد E ، والعينات ثلاثية البعد T (او F في بعض الاحيان) .
2. يرمز للتمثيلات احادية البعد التي تكون متماثلة بالنسبة للدوران بمقدار $2\pi/n$ حول المحور الاساس C_n [يعني. الاصلاح متماثل : $\chi(C_n) = 1$] بالحرف A في حين يرمز للتمثيلات مضادة التماثل $[\chi(C_n) = -1]$ بالحرف B .
3. ترتبط الاعداد السفلية 1 و 2 بالرمزين A و B فتشير ، على التوالي ، الى

* في بعض الكتب تدمج المنطقة III and IV

التمثيلات المتماثلة ومضادة التماثل بالنسبة الى C_2 العمودي على المحور الاساس اواذا لم يوجد مثل المحـور C_2 ، فانهـا تشير الى مستـوي تـماثـل عمـودي.

4. ترتبط الشوارح primes والشوارح المزدوجة بجميع الحروف ، عند الضرورة ، حيث تشير ، على التوالي ، الى التماثل ومضادة التماثل بالنسبة الى σ_h .

5. في المجاميع ذات مراكز الانقلاب ، يرتبط الرمز السفلي g (من الكلمة الالمانية erade التي يراد بها زوجي) برموز التمثيلات التي تكون متماثلة بالنسبة للانقلاب ويستعمل الرمز السفلي u (من الكلمة الالمانية ungerade التي يراد بها غير زوجي) للتمثيلات التي تكون مضادة التماثل بالنسبة للانقلاب .

كذلك ، تتبع استعمال الرموز السفلية لكل من و قواعد معينة ، لكن هذه الرموز لايمكن تعيينها بدقة بدون بعض التطوير الرياضي . ومن المقنع هنا اعتبارها عناوين اختيارية . المنطقة . نجد دائماً في المنطقة ′ ستة رموز $x, y,$ z, R_x, R_y, R_z . تمثل الثلاثة الاولى الاحداثيات $x, y, z,$ في حين تشير رموز R للدورانات حول المحاور المعينة بالرموز السفلية . سنبين الآن بطريقة توضيحية ، لكنها غير كاملة ، لماذا تعين هذه الرموز بالنسبة لبعض التمثيلات في مجموعة C_{3v} ، ويكون ذلك كافياً ليشير الى الاساس في التعيينات للمجاميع الاخرى .

قد يعمل اي من تجمع الدوال الجبرية اوالموجهات بشكل قاعدة لتمثيل المجموعة . ولاجل استعمالها قاعدة ، توخذ بنظر الاعتبار بانها مكونات الموجه ومن ثم تستنتج المصفوفات التي تبين كيفية تحول ذلك الموجه بواسطة كل عملية تماثل ، وطبيعياً ، تكون المصفوفات الناتجة تمثيل المجموعة . استعملنا سابقا الاحداثيات $x, y,$ و z قاعدة لتمثيلات مجاميع C_{2v} (فقرة 4.2) و T (فقرة 4.1) ، في هذه الحالة تصبح من السهل ملاحظة ان مصفوفات العملية الواحدة في كل ثلاثة اصناف ، كالاتي :

$$E: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_3: \begin{bmatrix} \cos 2\pi/3 & -\sin 2\pi/3 & 0 \\ \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \sigma_v: \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

والان ، الشي الاول الذي يمكن ملاحظته حول هذه المصفوفات هو انه لاتمزج مطلقاً z مع x او y ، اي ان z' هو دائماً دالة z فقط ، ولهذا ، يكون

z بنفسه تمثيلاً مستقلاً للمجموعة . ومن ناحية اخرى ، يمزج xC_3 و y ليعطي x' و y' اللذان يكونان تمثيلاً بصورة متحدة . وهذا يكافيء ملاحظـــة كون المصفوفات الثلاثة جميعها بشكل معامل متجمع بالطريقة نفسها ، وخاصة ، الى المصفوفات الثانوية الآتية :

$$\begin{array}{cccc} & E & C_3 & \sigma_v \\ \Gamma_{x,y} & \begin{bmatrix}1 & 0\\0 & 1\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}\cos 2\pi/3 & -\sin 2\pi/3\\ \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3\end{bmatrix} & \begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix} \\ \Gamma_z & 1 & 1 & 1 \end{array}$$

يلاحظ ان Γ_z هي التمثيل غيرالمختزل A_1 ، وهذا يعني ان الاحداثي z يكـــون القاعدة لتمثيل $_1$ ، اوكما نقول ايضا ، تتحول z بشكل (اوحسب) A_1 . واذا اختبرنا خاصيات $\Gamma_{x,y}$ نجد انها تمثيل E ($2\cos 2\pi/3 = -1$) ، بحيث ان الاحداثيين x و y يتحولان سوية بشكل اربحسب هذه الناحية لانالتمثيل الذي يكونان قاعدته غير مختزل .

تعد المعادلة الكاملة عن كيفية ايجاد خواص تحول الدورانات انحرافا غيـــــر ضروري عن هذا الشرح . يمكن ، في الحالات البسيطة ، الحصول على الجواب بطريقة شبه وصفية بجعل سهم منحني حول المحوريمثل الدوران . وهكذا ، يتحول مثل هـــذا السهم حول المحور z الى نفسه بواسطة E، ويتحول الى نفسه بواسطة C_3 وينعكس اتجاهه بواسطة σ_v . وهكذا ، فان القاعدة للتمثيل ذي الخاصيات $1, 1, -1$ ولهذا يلاحظ ان R_z يتحول بشكل A_2 .

المنطقة IV . يبين هذا الجزء من الجدول جميع المربعات والنواتج الثنائيـــــة للاحداثيات حسب خواصها التحولية . ومن السهل اجراء هذه النتائج باستعمال الطريقة نفسها كما للاحداثيات $x, y,$ و z ، باستثناء الزيادة العامة في العمليات الجبرية ، ولكن ذلك ليس دائماً . وعلى سبيل المثال ، يجب ان يمتلك الزوج من الدوال xz و yz الخواص التحولية نفسها كما للزوج $x, y,$ لان z تتحول الى نفسها تحت جميع العمليات التماثلية في المجموعة . وبحسب ذلك (xz, yz) وجدت معاكســـة للتمثيل E .

4.5 تمثيلات المجاميع الحلقية :

كما لاحظنا سابقا ، تعد المجموعة الحلقية (cyclic group) هابليان ، وكل من عناصر h لها في اصناف منفصلة . لهذا ، يجب ان تمتلك h تمثيلات غيرمختزلة

احادية ، وللحصول عليها هناك نسق عام قد يمكن توضيحه بصورة افضل بمثال توضيحي ، ومن الثابت ان هذا المثال قد يصبح عاماً . لناخذ بنظر الاعتبار مجموعة C_5 المتكونة من العمليات التبادلية الخمس $C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, C_5^5 \equiv E$:
نبحث عن تجمع من خمسة تمثيلات احادية البعد $\Gamma^1, \Gamma^2, \Gamma^3, \Gamma^4, \Gamma^5$ ، التي تكون معدلة التعامد (orthonormal) من ناحية*

$$\sum_{m=1}^{m=5} [\Gamma^p(C_n^m)][\Gamma^q(C_n^m)]^* = h\delta_{pq} \qquad (4.5\text{-}1)$$

سنستعمل الدالة الأسية (exponentials)

$$e: p\,(2\pi ip/5) = \cos 2\pi p/5 + i \sin 2\pi p/5 \qquad (4.5\text{-}2)$$

بشكل $\Gamma^p(C_5)$. وباستعمال ε^p كاختصار لهذه الدوال الاسية [اي ان ، $\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$] ، نكتب العمود الاول للجدول الآتي :

	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	C_5^5
Γ^1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	1
Γ^2	ε^2	ε^4	ε	ε^3	1
Γ^3	ε^3	ε	ε^4	ε^2	1
Γ^4	ε^4	ε^3	ε^2	ε	1
Γ^5	1	1	1	1	1

وتتبع الاعمدة الباقية من نواتج ضرب المجموعة . سنبين الان ان هذه التمثيلات تحقق شرط التعديل المتعامد للمعادلة (4.5-1) .

لناخذ اي تمثيلين ، مثل Γ^p و Γ^q ، اذ ان $q-p=r$ تاخذ الجهة اليسرى من المعادلة (4.5-1) الشكل الآتي :

$$(\varepsilon^p)^*\varepsilon^{p+r} + (\varepsilon^{2p})^*\varepsilon^{2(p+r)} + (\varepsilon^{3p})^*\varepsilon^{3(p+r)} + (\varepsilon^{4p})^*\varepsilon^{4(p+r)} + (\varepsilon^{5p})^*\varepsilon^{5(p+r)} \qquad (4.5\text{-}3a)$$

ويمكن اعادة كتابة هذه المعادلة بشكل :

$$(\varepsilon^p)^*\varepsilon^p\varepsilon^r + (\varepsilon^{2p})^*\varepsilon^{2p}\varepsilon^{2r} + (\varepsilon^{3p})^*\varepsilon^{3p}\varepsilon^{3r} + (\varepsilon^{4p})^*\varepsilon^{4p}\varepsilon^{4r} + (\varepsilon^{5p})^*\varepsilon^{5p}\varepsilon^{5r} \qquad (4.5\text{-}3b)$$

ولما كان للدوال الاسية بصورة عامة

$$e^{ix}(e^{ix})^* = e^{ix}e^{-ix} = 1$$

وتختزل المعادلة (4.5-3b) الى المجموع البسيط نسبياً :

$$\varepsilon^r + \varepsilon^{2r} + \varepsilon^{3r} + \varepsilon^{4r} + \varepsilon^{5r} \qquad (4.5\text{-}3c)$$

---

orthonormal = orthogonal + normalized.

يتضح بعد ذلك كون التمثيلات قياسية لانه اذا كان $\Gamma^p = \Gamma^q$ $r = 0$ والمعادلـــة (4.5-3c) هي ببساطة خمس مرات $e^0 = 1$ ، وبالتحديد ، 5 .

اذا كان Γ^p و Γ^q مختلفين ، فان r تكون عددا يتراوح من 1 الى 4 . وبسبب ان $\varepsilon^5 = 1$ (انظر المعادلة 4.5-2) يكون مثل هذا التساوي بشكـــل :

$$\varepsilon^8 = \varepsilon^5 \varepsilon^3 = \varepsilon^3 \tag{4.5-4}$$

لهذا فان اي مجموع من النوع (4.5-3c) يختزل الى

$$\varepsilon + \varepsilon^2 + \varepsilon^3 + \varepsilon^4 + \varepsilon^5 = \sum_{n=1}^{n=5} \exp(2\pi i n/5) \tag{4.5-5}$$

بسبب المتطابقات الاتية ذات المنطقة المثلثية

$$\sum_{n=1}^{n=l} \cos 2\pi n/l = 0$$

$$\sum_{n=1}^{n=l} \sin 2\pi n/l = 0$$

يتبع كون المجموع في المعادلة (4.5-5) يساوي صفراً ، وهكذا . يبرهن تعامـــد التمثيلات .

اذا استبدلنا الان جميع ε^n ، مثل $\varepsilon^5, \varepsilon^{10}, \varepsilon^{15}$ وهي تساوي وحدة واحدة بالعدد 1 ، وتختزل جميع الدوال الاسية الاخرى التي تزيد عن 5 الىقيمها الاوطا كما هومبين في المعادلة (4.5-4) . يمكن اعادة كتابة الجدول بالشكـــل الآتي :

	C_5	$C_5{}^2$	$C_5{}^3$	$C_5{}^4$	$C_5{}^5 \equiv E$
Γ^1	ε	ε^2	ε^3	ε^4	ε^5
Γ^2	ε^2	ε^4	ε^6	ε^8	ε^{10}
Γ^3	ε^3	ε^6	ε^9	ε^{12}	ε^{15}
Γ^4	ε^4	ε^8	ε^{12}	ε^{16}	ε^{20}
Γ^5	ε^5	ε^{10}	ε^{15}	ε^{20}	ε^{25}

يبين البحث في المعادلة (4.5-2) ان اثنين من ε^i اللذين تضاف دوالهمـــا الاسية الى العدد 5 معقدان متقارنان الواحد للاخر . فمثلاً :

$$(\varepsilon^4)^* = (\cos 2\pi\tfrac{4}{5} + i \sin 2\pi\tfrac{4}{5})^* = \cos 2\pi\tfrac{4}{5} - i \sin 2\pi\tfrac{4}{5}$$
$$= \cos 2\pi\tfrac{1}{5} + i \sin 2\pi\tfrac{1}{5} = \varepsilon$$

نعيد الان كتابة الجدول مرة اخرى باستبدال ε^3 بواسطة (ε^2) و ε^4 بواسطة ε^* . وكذلك اعادة ترتيب الصفوف والاعمدة لنحصل على :

NEW DESIGNATION		E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	OLD DESIGNATION
A		1	1	1	1	1	Γ^5
E_1	{	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	Γ^1
		1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	Γ^4
E_2	{	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	Γ^2
		1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	Γ^3

يعد الترتيب الجديد للاعمدة كما لووضعنا العمود $C_5^5 \equiv E$ اولاً . ويعمــــل الترتيب الجديد للصفوف على وضع التمثيل المتماثل كليا في الاعلى ، ويشاراليه A ، ومن ثم ترتبط التمثيلات الباقية بشكل ازواج بحيث تكون عناصر الصف الواحد في كل زوج معقدات متقارنة للاخرى . يجب ان يعد كل عضوفي هذه الازواج بشكل تمثيــل منفصل لتحقيق الاحتياجات بالنسبة لعدد وابعاد التمثيلات غير المختزلة . وعلى اية حال ، سنفصّل اضافتها بالنسبة لبعض التطبيقات على المسائل الفيزيائية ، وهكذا ، نحصل على تجمع من الخاصيات للتمثيل ذي البعد 2 . ونظراً لاننا نضيف دائماً عدداً معقداً الى معقده المقارن ، فان المجموعات تكون بلاتغيير اعداد حقيقية نقية . وبسبب ميزة الاضافة هذه لتعطي خاصيات مثل خاصيات التمثيل ثنائي البعد ، فان الازواج من التمثيلات يشار اليها بصورة مشتركة برمز مليكان E .

لناخذ المجموعة C_3 مثالا ، جزء من جدول خاصيتها الصحيح هو :

part,

C_3	E	C_3	C_3^2	
A	1	1	1	
E	1	ε	ε^*	$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
	1	ε^*	ε	

وعند دمج الجزئين من التمثيل E " ، نحصل على

C_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	2	$2\cos 2\pi/3$	$2\cos 2\pi/3$

لبيان ان الجدول في هذا الشكل يخدم المسائل الفيزيائية . لنجري الخواص التحولية للاحداثيات $x, y,$ و z بالطريقة نفسها كما فعلنا في اعلاه للمجموعة C_{3v} نحصل هنا على المصفوفات :

$$E \quad \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_3 \quad \begin{bmatrix} \cos 2\pi/3 & -\sin 2\pi/3 & 0 \\ \sin 2\pi/3 & \cos 2\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad C_3^2 \quad \begin{bmatrix} \cos 4\pi/3 & -\sin 4\pi/3 & 0 \\ \sin 4\pi/3 & \cos 4\pi/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

مرة اخرى . نلاحظ ان هذه المصفوفات تعطي تمثيلاً مختزلاً يمكن اختزاله بالبحث الى تمثيلين لهما الخاصيات الاتية :

	E	C_3	C_3^2
Γ_z	1	1	1
$\Gamma_{x,y}$	2	$2\cos 2\pi/3$	$2\cos 2\pi/3$

وهكذا . يتحول x و y بحسب E . وتتحول z بحسب A_1 . وهي النتائج المذكورة بالشكل الكامل للجدول الرياضي الصحيح .

تمارين

4.1-باستخدام طرق المصفوفة ، هن جميع القواعد التي تعنى بالنواتج والتبادلية لعمليات التماثل المبينة في الفقرة (3.9) .

4.2-اشتق المصفوفات الكاملة لجميع التمثيلات في مجموعة C_{3v} . ملاحظة اكتب واختزل المصفوفات للتعبير عن تحولات النقطة العامة (x, y, z) .

4.3 استخدم ضرب المصفوفةلاجراء التحولات المتشابهة اللازمة لايجاد ترتيب العمليات الاثنتي عشرة في مجموعة T الى اصنافها .

4.4 استخدم للمجموعة O التجمعات من الدوال (x, y, z) و (yz $xy, xz,$) و $(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$ لاجراء تمثيلات المصفوفة غير المختزلة T_1, T_2 و E . على التوالي .

4.5-برهن ان جميع التمثيلات غير المختزلة لمجاميع هابليان يجب ان تكون احادية البعد .

4.6-جد جدول الخاصية لمجموعة C_4 ، وقدمه بشكله التقليدي ، باختزال جميع الدوال الاسية الى اشكالها البسيطة .

4.7 خذ مجموعة D_3 واجعل محور C_3 يتطابق مع المحور z وآحد محاور C_2 يتطابق مع المحور x . اكتب المصفوفات الكاملة لجميع التمثيلات غير المختزلة في هذه المجموعة . واشتق منها جدول الخاصية .

4.8-اكتب المصفوفات التي تصف التأثير على النقطة (x, y, z) للانعكاس في المستويات العمودية التي تقع عند منتصف المسافة بين المستويين xz و yz . وبطرق المصفوفة جد اي العمليات تنتج حين تتبع كل من هذه الانعكاسات بانعكاسات في المستوي xy .

الفصل الخامس

نظرية المجموعة وميكانيك الكم

Group Theory and Quantum Mechanics

5.1 الدوال الموجية قواعد للتمثيلات غير المختزلة :
Wave Functions as Bases for Irreducible Representations

من المناسب ان نعطي اولاً شرحاً مختصراً للمعادلة الموجية wave equation
وليس من الضروري ان يلم القاريء بمعلومات واسعة عن الميكانيك الموجي لتتبع التطور في هذا الفصل ، لكن المعلومات المعطاة هنا تعد الاساسية .. وتكون المعادلة الموجية لاي نظام فيزيائي ، كالآتي :

$$\mathscr{H}\Psi = E\Psi \qquad (5.1\text{-}1)$$

يمثل $\mathscr{H}$ هنا عامل هاملتونيان Hamiltonian operator اذ يشير الى وجوب اجراء بعض العمليات على الدالة المكتوبة الى جهة اليمين منه . وتنص المعادلة الموجية على أنه : اذا كانت الدالة هي دالة ايجن *eigenfunction* ، فان نتيجة اجراء العمليات المشار اليها بالرمز $\mathscr{H}$ تكون الدالة نفسها مضروبة في ثابت يسمى قيمة ايجن *eigenvalue* يشار الى دوال ايجن ، تقليداً ، بالرمز Ψ ويشار الى قيمة ايجن ، التي تمثل طاقة النظام ، بالرمز E

نحصل على عامل هاملتونيان بكتابة علاقة الطاقة الكلاسيكية للنظام ، الممثلة لمجموع الطاقات الكامنة والحركية للأنظمة التي تهمنا ، ومن ثم استبدال حدود العزم بعوامل تفاضلية حسب فرضيات الميكانيك الموجي . ولانحتاج للاهتمام بهذا البناء لعامل هاملتونيان بأي تفصيل . والميزة الوحيدة التي سنستعملها للتوضيح هي تماثله بالنسبة الى تبادل الجسيمات المتشابهة في النظام والشيء الذي يستعمل لأجله . وتمثل الجزيئات في النظام الالكترونات والنوى الذرية . فاذا تبادلت جسيمتان او اكثر باجراء عملية تماثلية على النظام ، وجب الا يتغير هاملتونيان ، وتنقل عملية التماثل النظام الى ترتيب مكافيء ، بحسب التعريف ، لايمكن تمييزه عن الترتيب الاصلي ، ومن الواضح

بعد ذلك ان تبقى الطاقة نفسها قبل وبعد اجراء عملية التماثل . وهكذا ، نقول أن أي عاملاً تماثلياً يتبادل مع عامل هاملتونيان ، ويمكن أن نكتب

$$R\mathscr{H} = \mathscr{H}R \qquad (5.1\text{-}2)$$

كذلك يتبادل عامل هاملتونيان مع اي عامل ثابت ، c . وهكذا ،

$$\mathscr{H}c\Psi = c\mathscr{H}\Psi = cE\Psi \qquad (5.1\text{-}3)$$

لقد تضمن الشرح السابق ان لاية قيمة ايجن E_i دالة ايجن مناسبة واحدة Ψ_i ، وهذا صحيح في الغالب ، لكن هناك ايضاً حالات عديدة حيث تعطي عدة دوال ايجن نفسها . فمثلاً :

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}\Psi_{i1} &= E_i\Psi_{i1} \\
\mathscr{H}\Psi_{i2} &= E_i\Psi_{i2} \\
\vdots \qquad & \qquad \vdots \\
\mathscr{H}\Psi_{ik} &= E_i\Psi_{ik}
\end{aligned} \qquad (5.1\text{-}4)$$

في مثل هذه الحالات نقول ان قيمة ايجن منحلة *degenerate* ، وفي المثال الخاص المعطى في اعلاه ، يمكن القول ان الطاقة E_i هي k مرة منحلة . والان ، في حالة قيمة ايجن المنحلة ، لايعمل التجمع الاولي وحده من دوال ايجن على تهيئة الحلول الصحيحة للدالة الموجية ، لكن اي اتحاد خطي لهذه الدوال حلٌ يعطي قيمة ايجن نفسها ، ويمكن بيان ذلك بسهولة كالآتي :

$$\begin{aligned}
\mathscr{H}\sum_j a_{ij}\Psi_{ij} &= \mathscr{H}a_{i1}\Psi_{i1} + \mathscr{H}a_{i2}\Psi_{i2} + \cdots + \mathscr{H}a_{ik}\Psi_{ik} \\
&= E_i a_{i1}\Psi_{i1} + E_i a_{i2}\Psi_{i2} + \cdots + E_i a_{ik}\Psi_{ik} \\
&= E_i\sum_j a_{ij}\Psi_{ij}
\end{aligned} \qquad (5.1\text{-}5)$$

يجب ان نذكرهنا ايضاً ميزة مهمة اخرى لدوال ايجن . تبنى دوال ايجن بطريقة معدلة التعامد *orthonormal* ، حيث يعني ذلك ان :

$$\int \Psi_i^*\Psi_j \, d\tau = \delta_{ij} \qquad (5.1\text{-}6)$$

ويجب ان يجرى التكامل على جميع الاحداثيات الممثلة في مجموع بالرمز τ ، الموجود في Ψ و Ψ_i وعند التعبيرعن دالة ايجن التي تعود الى قيمة ايجن E_i بشكل الاتحاد الخطي لتجمع من دوال ايجن ، نحصل من المعادلة 5.1-6 على

$$\int \Psi_i^*\Psi_i \, d\tau = \int \left(\sum_j a_{ij}\Psi_{ij}^*\right)\left(\sum_{j'} a_{ij'}\Psi_{ij'}\right) d\tau \; .$$

والآن ، تختفي جميع النواتج حين $j \neq j'$. فمثلاً :

$$\int a_{ij}\Psi_{ij}^* a_{ij'}\Psi_{ij'}\, d\tau = a_{ij} a_{ij'} \int \Psi_{ij}^* \Psi_{ij'}\, d\tau = 0$$

وبافتراض ان كل Ψ_{ij} معدلة . يبقى

$$\int \sum_{j} a_{ij}\Psi_{ij}^* a_{ij}\Psi_{ij}\, d\tau = \sum_{j} a_{ij}{}^2 = 1 \qquad (5.1\text{-}7)$$

ويمكن ان نبين الآن ان دوال ايجن للجزيئة هي قواعد للتمثيلات غير المختزلــــة للمجموعة التماثلية التي تعود اليها الجزيئة . لنأخذ اولاً الحالة البسيطة لقيم ايجن غيــر المنحلة ، فاذا اخذنا المعادلة الموجية للجزيئة واجرينا عملية التماثل R على كل جهــة ، حصلنا من المعادلة 5.1-1 و 5.1-2 على :

$$\mathscr{H} R\Psi_i = E_i R\Psi_i \qquad (5.1\text{-}8)$$

وهكذا ، يكون $R\Psi$ نفسه دالة ايجن . ولما كانت Ψ معدلة . وجب ان نحتـاج ، لان يكون $R\Psi$ معدلا ايضا ، الى

$$R\Psi_i = \pm 1\Psi_i$$

وبتطبيق كل من العمليات في المجموعة على دالة ايجن Ψ_i التي تعود الى قيمة ايجن غير المنحلة ، ينتج تمثيل المجموعة مع كل مصفوفة ، $\Gamma_i(R)$ ، مساوياً ± 1 ونظراً لان التمثيلات احادية البعد ، فمن الواضح انها غير مختزلة .

واذا اخذنا المعادلة الموجية للحالة حين تكون $k\ E_i$ مرة منحلة وجــب ان نكتب ، بالتشابه مع المعادلة 5.1-8 :

$$\mathscr{H} R\Psi_{il} = E_i R\Psi_{il} \qquad (5.1\text{-}9)$$

لـكن $R\Psi_{il}$ هنا قد يكون اي اتحاد خطي للدالة Ψ_i، اي ان :

$$R\Psi_{il} = \sum_{j=1}^{k} r_{jl}\Psi_{ij} \qquad (5.1\text{-}10)$$

ومن عملية اخرى ، S ، هناك بصورة متشابهة :

$$S\Psi_{ij} = \sum_{m=1}^{k} s_{mj}\Psi_{im} \qquad (5.1\text{-}11)$$

ولـكون R و S اعضاء في المجموعة التماثلية ، يجب ان يوجد عنصراً $T = SR$ ويعطى تأثيره في Ψ_{il} بالعلاقة :

$$T\psi_{il} = \sum_{m=1}^{k} t_{ml}\psi_{im} \qquad (5.1\text{-}12)$$

وعلى أية حال ، بدمج العلاقات السابقة لتأثيرات S و R المنفصلة ، نحصـــل على :

$$SR\psi_{il} = S\sum_{j=1}^{k} r_{jl}\psi_{ij} = \sum_{j=1}^{k}\sum_{m=1}^{k} s_{mj} r_{jl}\psi_{im} \qquad (5.1\text{-}13)$$

وبمقارنة المعادلة 5.1-12 مع المعادلة 5.1-13 نلاحظ ان :

$$t_{ml} = \sum_{j=1}^{k} s_{mj} r_{jl}$$

انما هذه هي فقط العلاقة التي تعطي عناصر المصفوفة $\mathscr{T}$ الممثلة حاصل ضـــرب لمصفوفتين أخريين $\mathscr{S}\mathscr{R}$. وهكذا ، فان المصفوفات التي تصف تحولات تجمع k من دوال ايجن التي تمثل قيمة ايجن المنحلة k مرة تمثيل ذو بعد k للمجموعـــــة . اضافة الى ذلك ، يكون هذا التمثيل غير مختزل ، اما اذا كانت مختزلة فانه يصبــــــح بالامكان تقسيم k دوال ايجن $\Psi_{i1}, \Psi_{i2}, \ldots, \Psi_{ik}$ ، او الاتحـــادات الخطية لها ، الى تجمعات ثانوية بحيث ان عمليات التماثل تنقل احد اعضاء التجمـــع الثانوي subsets الى اتحاد خطي من اعضاء هذا التجمع فقط . ومن بعد يمكن ان تكون قيمة ايجن لاعضاء مجموعة ثانوية واحدة مختلفة عن قيمتها لاعضاء مجموعة ثانوية اخرى ، لكن ذلك يتعارض مع الفرضية الاصلية في وجوب امتلاك جميع Ψ_{il} قيمة ايجن نفسها .

ولتوضيح ذلك بالتفصيل ، نأخذ بنظر الاعتبار اوربيتالات $2p_x$ و $2p_y$ لـــــذرة النتروجين في الامونيا التي تعود الى مجموعة C_{3v} . وتوصف اوتمثل هذه الاوربيتالات بدوال ايجن الآتية :

$$p_x = R\sin\theta\cos\phi$$
$$p_y = R\sin\theta\sin\phi$$

اذ ان R يمثل ثابتاً بقدر مايهم عمليات التماثل، و θ و ϕ هي الزوايا في النظام الاحداثي القطبي * تمثل θ زاوية مقاسة من المحور المرجع ، مثل المحور z ، الى الاسفل ، ويشير ϕ الى الزاوية المقاسة عكس اتجاه عقرب الساعة من المحور x في المستوي xy . لنعمـل الآن المصفوفات التي تمثل تحولات هذه الدوال بكل واحدة من عمليات التماثل فـــي المجموعة C_{3v} . نأخذ بنظر الاعتبار ماذا يحدث للخط الذي يكون اتجاهه ثابتاً مبدئيـاً

---

* انظر الشكل (٨-١) ، الفقرة (٨-٢) .

بالزوايا θ_1 وϕ_1 يلاحظ اولاً انه لاتؤثر اية عملية من العمليات في المجموعة عـلى θ ، وكذلك θ_2 ، وهي قيمة θ بعد تطبيق عملية التماثل ، التي تساوي دائما θ_1 . لذلك :

$$\sin \theta_2 = \sin \theta_1$$

واذا ادرنا بمقدار $2\pi/3$ حول المحور z ، حصلنا على :

$$\phi_2 = \phi_1 + 2\pi/3$$

ولهذا :

$$\cos \phi_2 = \cos (\phi_1 + 2\pi/3) = \cos \phi_1 \cos 2\pi/3 - \sin \phi_1 \sin 2\pi/3$$
$$= -\tfrac{1}{2} \cos \phi_1 - (\sqrt{3}/2) \sin \phi_1$$
$$\sin \phi_2 = \sin (\phi_1 + 2\pi/3) = \sin \phi_1 \cos 2\pi/3 + \cos \phi_1 \sin 2\pi/3$$
$$= -\tfrac{1}{2} \sin \phi_1 + (\sqrt{3}/2) \cos \phi_1$$

واذا حدث الانعكاس في المستوي xz ، حصلنا على :

$$\phi_2 = -\phi_1$$

ولذلك

$$\cos \phi_2 = \cos \phi_1$$
$$\sin \phi_2 = -\sin \phi_1$$

والآن يمكن استعمال هذه المعلومات لعمل المصفوفات اللازمة .

$$Ep_x = E(R \sin \theta_1 \cos \phi_1) = R \sin \theta_2 \cos \phi_2 = R \sin \theta_1 \cos \phi_1 = p_x$$
$$Ep_y = E(R \sin \theta_1 \sin \phi_1) = R \sin \theta_2 \sin \phi_2 = R \sin \theta_1 \sin \phi_1 = p_y$$

C_3:

$$C_3 p_x = C_3(R \sin \theta_1 \cos \phi_1) = R \sin \theta_2 \cos \phi_2$$
$$= R (\sin \theta_1)(-\tfrac{1}{2})(\cos \phi_1 + \sqrt{3} \sin \phi_1)$$
$$= -\tfrac{1}{2} R \sin \theta_1 \cos \phi_1 - (\sqrt{3}/2) R \sin \theta_1 \sin \phi_1$$
$$= -\tfrac{1}{2} p_x - (\sqrt{3}/2) p_y$$
$$C_3 p_y = C_3(R \sin \theta_1 \sin \phi_1) = R \sin \theta_2 \sin \phi_2$$
$$= R (\sin \theta_1)(-\tfrac{1}{2})(\sin \phi_1 - \sqrt{3} \cos \phi_1)$$
$$= (\sqrt{3}/2) R \sin \theta_1 \cos \phi_1 - \tfrac{1}{2} R \sin \theta_1 \sin \phi_1$$
$$= (\sqrt{3}/2) p_x - \tfrac{1}{2} p_y$$

σ_v:

$$\sigma_v p_x = \sigma_v(R \sin \theta_1 \cos \phi_1) = R \sin \theta_2 \cos \phi_2 = R \sin \theta_1 \cos \phi_1 = p_x$$
$$\sigma_v p_y = \sigma_v(R \sin \theta_1 \sin \phi_1) = R \sin \theta_2 \sin \phi_2 = -R \sin \theta_1 \sin \phi_1 = -p_y$$

وبالتعبير عن هذه النتائج بأرقام المصفوفة ، تكتب :

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} = E\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} \qquad \chi(E) = 2$$

$$\begin{bmatrix}-\frac{1}{2} & -\sqrt{3}/2\\ \sqrt{3}/2 & -\frac{1}{2}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} = C_3\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} \qquad \chi(C_3) = -1$$

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} = \sigma_v\begin{bmatrix}p_x\\ p_y\end{bmatrix} \qquad \chi(\sigma_v) = 0$$

يلاحظ ان الخاصيات هي تمثيل E لمجموعة C_{3v} . وهكذا : نلاحظ ان اوربيتالات p_x ، p_y بشكل زوج ، تهيىء القاعدة للتمثيل E . ويلاحظ ايضاً ان الاحداثيين x و y مبينان بشكل متحول حسب التمثيل E في جدول الخاصية لمجموعة C_{3v} . وهكـذا . تتحول الدوال $\sin\theta\cos\phi$ و $\sin\theta\sin\phi$ بالطريقة نفسها مثل x و y . لهذا السبب يسمى اوربتال p' الذي يمتلك دالة ايجن $\sin\theta\cos\phi$ باوربتـــال p_x يسمى الآخر الذي يمتلك دالة ايجن $\sin\theta\sin\phi$ باوربتال p_y .

5.2. الضرب المباشر The Direct Product :

لنفترض ان R هي عملية في مجموعة التماثل في الجزيئة وان $X_1, X_2, \ldots, X_m$ و $Y_1, Y_2, \ldots, Y_n$ تجمعان من الدوال (من المحتمل ان تكون دوال ايجـــــن للمعادلة الموجية للجزيئة) التي تمثل القواعد لتمثيلات المجموعة . كما بينا سابقاً . يمكن ان نكتب :

$$RX_i = \sum_{j=1}^{m} x_{ji} X_j$$

$$RY_k = \sum_{l=1}^{n} y_{lk} Y_l$$

كذلك من الصحيح ان

$$RX_i Y_k = \sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n} x_{ji}\, y_{lk} X_j Y_l = \sum_j \sum_l z_{jl,ik} X_j Y_l$$

وهكذا ، يسمى التجمع من الدوال $X_i Y_k$ الناتج المباشر لـكل من X_i و Y_k ، ويكون ايضاً القاعدة لتمثيل المجموعة . ويمثل $z_{jl,ik}$ عناصر المصفوفة $\mathscr{Z}$ ذات الرتبـــة $(mn) \times (mn)$

والآن. هناك نظرية مهمة جداً عن خاصيات مصفوفات، $\mathscr{Z}$ للعمليات المختلفة في المجموعة :

«تكون خاصيات التمثيل للضرب المباشر مساوية الى نواتج خاصيات التمثيلات المعتمدة على التجمعات المنفردة للدوال »الاثبات . يمكن اثبات هذه النظرية بسهولة كالآتي :

$$\chi_{\mathscr{Z}}(R)=\sum_{jl} z_{jl,\,jl}=\sum_{j=1}^{m}\sum_{l=1}^{n} x_{jj}\,y_{ll}=\chi_{\mathscr{X}}(R)\chi_{\mathscr{Y}}(R)$$

وهكذا ، اذا اردنا معرفة خاصيات $\chi(R)$ للتمثيل الذي يعد ضرباً مباشراً لتمثيلين آخرين مع الخاصيتين $\chi_1(R)$ و $\chi_2(R)$ ،وتعطى بالعلاقة الآتية :

$$\chi(R)=\chi_1(R)\chi_2(R) \qquad (5.2\text{-}1)$$

لكل عملية R في المجموعة .

على سبيل المثال ، يكون الضرب المباشر لبعض التمثيلات غير المختزلة في مجموعة C_{4v} كالآتي :

C_{4v}	E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	1	-1	1	-1
B_2	1	1	-1	-1	1
E	2	-2	0	0	0
A_1A_2	1	1	1	-1	-1
B_1E	2	-2	0	0	0
A_1EB_2	2	-2	0	0	0
E^2	4	4	0	0	0

يجب أن يكون واضحاً من ميزة المشاركة لضرب المصفوفة امكانية توسيع ماقيل بالنسبة للنواتج المباشرة لتمثيلين الى نواتج مباشرة لأي عدد من التمثيلات .
وبصورة عامة ، يكون الضرب المباشر لتمثيلين مختزلين او اكثر تمثيلاً مختزلاً . فمثلاً ، تختزل تمثيلات الضرب المباشر للمجموعة المبينة في اعلاه بالطريقة الآتية :

$$A_1A_2=A_2 \qquad E^2=A_1+A_2+B_1+B_2$$
$$B_1E=E$$
$$A_1EB_2=E$$

سنوضح الآن اهمية النواتج المباشرة لحل مسائل الفيزياء الجزيئية . حين يوجـد تكامل لناتج دالتين ، مثل ،

$$\int f_A f_B \, d\tau$$

فان قيمة هذا التكامل تساوي صفراً مالم تكن المتكاملات لاتتغير تحت جميع عمليات المجموعة التماثلية التي تعود اليها الجزيئة اومالم تبق بعض حدوده ، اذا امكن التعبير عنه على شكل مجموعة حدود ، بدون تغيير . يعد هذا التعميم للحالة المالوفة التي تكون فيها المتكاملات دالة لمتغير واحد فقط . وفي تلك الحالة ، اذا كان $y = f(x)$ ، فان التكامل

$$\int_{-\infty}^{\infty} y \, dx$$

يساوي صفراً اذا كانت y دالة فردية ، أي أنه ، اذا كان $f(x) = -f(-x)$. في هذه الحالة البسيطة نقول ان y لاتبقى بدون تغيير بالنسبة لعملية انعكاس جميع النقاط في الربعين الثاني والثالث الى الربعين الاول والرابع ، والعكس صحيح .

والآن ، عندما نقول ان المتكاملات $f_A f_B$ لاتتغير بالنسبة لجميع العمليـات التماثلية ، يعني ذلك أنه يكون القاعدة للتمثيل المتماثل كلياً في المجموعة ، او اذا كانت بعض الحدود في الشكل الموسع للمتكاملات $f_A f_B$ لاتتغير ، فان تلك الحدود تكون القاعدة للتمثيل المتماثل كلياً . ولكن مما ذكرنا في اعلاه ، نعرف كيفية ايجاد التمثيلات غير المختزلة التي تحدث في التمثيل Γ_{AB} الذي يكون له $f_A f_B$ القاعدة اذا عرفنـا التمثيلات غير المختزلة التي يكون لها f_A و f_B القواعد بصورة منفصلة .

بصورة عامة :

Γ_{AB} = مجموع التمثيلات غير المختزلة .

اذا وجد احد التمثيلات غير المختزلة في المجموع الذي هو متماثل كلياً فان التكامل يأخذ قيمة غير الصفر . هناك نظرية تهتم فيما اذا كان التمثيل المتماثل كلياً موجوداً في هذا المجموع :

« يحتوي تمثيل الضرب المباشر ، Γ_{AB} ، على التمثيل المتماثل كلياً اذا كان Γ_A غير المختزل = Γ_B غير المختزل » .

الاثبات . تدل المعادلة 4.3-11 على أن عدد المرات a_i للتمثيل غير المختزل

في التسلسل Γ_i **التي تحدث في التمثيل المختزل ، مثل** Γ_{AB} **، تعطى بالعلاقة الآتية :**

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R)\chi_i(R) \qquad (5.2\text{-}2)$$

اذا كان a_1 **و** χ_1 **يشيران للتمثيل المتماثل كلياً ، الذي يكون له جميع** $\chi_1(R)$ ، **نحصل على :**

$$a_1 = \frac{1}{h}\sum_R \chi_{AB}(R)$$

لكن من المعادلة 5.2-1

$$\chi_{AB}(R) = \chi_A(R)\chi_B(R)$$

لذلك

$$a_1 = \frac{1}{h}\sum_R \chi_A(R)\chi_B(R) \qquad (5.2\text{-}3)$$

وحسب مميزات خاصيات التمثيلات غير المختزلة بشكل مكونات الموجهات (المعادلة 4.3-8 **نحصل على :**

$$a_1 = \delta_{AB} \qquad \text{Q.E.D.}$$

كذلك يلاحظ أنه اذا وجدت Γ_1 **فانها تحدث مرة واحدة . ومن السهل جداً تدقيق هذه النظرية باستخدام جداول الخاصيات في الملحق** III **،ومن المحتمل أن يساعد ذلك على تطور الألفة للتعامل اليدوي مع الضرب المباشر.**

من الشرح السابق لنواتج التكاملات لدالتين ، من السهل اشتقاق بعض القواعد المهمة بالنسبة للتكاملات integrands **التي تمثل نواتج ثلاث او اربع او اكثر من الدوال . وتعد حالة الضرب الثلاثي ذات اهمية خاصة . ولغرض ان يكون التكامل**

$$\int f_A f_B f_C \, d\tau$$

لايساوي صفراً ، يجب ان يكون او يحتوي الضرب المباشر للتمثيلات f_A, f_B **و** f_C **على التمثيل المتماثل كلياً . ويمكن ان يحدث ذلك اذا كان او احتوى تمثيل الضرب المباشر لدالتين على التمثيل نفسه كما هو معطى بالدالة الثالثة التي تتبع مباشرة من النظرية في اعلاه . وتنطبق هذه النتيجة بصورة رئيسة عند التعامل مع عناصر المصفوفة من النوع**

$$\int \psi_i P \psi_j \, d\tau \qquad (5.2\text{-}4)$$

اذ ان ψ_i **و** ψ_j **دوال موجية و** P **عامل ما لميكانيك الكم .**

5.3.تشخيص عناصر المصفوفة غير المساوية للصفر :

تحدث التكاملات من النوع العام 5.2-4 غالباً في مسائل ميكانيك الكم. ويرمز لها في الغالب بعناصر المصفوفة لانها توجد بهذا الشكل في المعادلات الزمنية secular equations التي تهيىء أفضل طريقة لصيغة المسألة . (انظر الفصل السابع والعاشر لأمثلة المعادلات الزمنية) . ولاعطاء النتائج التي قدمت في الفقرة 5.2 معنى قوياً . سنشرح هنا مثالين شائعين من نوع عنصر المصفوفة المبين في 5.2-4 .

عناصر الطاقة *Energy Elements*

اذا اخذنا المعادلة الموجية

$$H\psi_j = E\psi_j \tag{5.3-1}$$

وبضرب جهة اليسار منها بالدالة ψ_i وبتكامل الجهتين واعادة الترتيب قليلاً ، نحصل على :

$$\frac{\int \psi_i H\psi_j \, d\tau}{\int \psi \; \psi \;\; d\tau} = E \tag{5.3-2}$$

وهكذا ، نحصل على علاقة واضحة للطاقة ، يمكن الاعتقاد بأنها طاقة التداخل بين حالتين تم وصفهما بالدوال الموجية ψ_i و ψ_j . واذا احتاج التكامل الموجود في مقام الجهة اليسرى من المعادلة الى اخذ قيمة تطابق الصفر ، كانت معرفة ذلك في اقرب مرحلة ممكنة من الحسابات مفيدة بحيث لاتضيع الجهود الحسابية عليه . ويمكن الحصول على هذه المعلومات ، ببساطة ، من معرفتنا الى التمثيلات المختزلة التي تعود لها الدوال الموجية ψ_i و ψ_j .

يلاحظ اولاً وجوب امتلاك عامل هاملتونيان تماثل الجزيئة الكامل . وهو ببساطة العامل الذي يعبر عن طاقة الجزيئة ، ومن الواضح ان طاقة الجزيئة لايمكن ان تتغير من حيث الاشارة او القيمة نتيجة لعملية التماثل . لذلك يعود عامل هاملتونيان الى التمثيل المتماثل كلياً ، ويعتمد تماثل المتكامل $\psi_i H\psi_j$ كلياً على التمثيلات الموجودة في الضرب المباشر لتمثيلات ψ_i و ψ_j يمكن ان يوجد التمثيل المتماثل كلياً في تمثيل هذا الضرب المباشر فقط اذا عاد كل من ψ_i و ψ_j الى التمثيل غير المختزل نفسه . وهكذا ، نحصل على النظرية العامة كلياً ذات الفائدة الكبيرة جداً :

« قد لايكون تكامل الطاقة $\int\psi_i H\psi_j \, d\tau$ صفراً اذ عاد كل من ψ_i و ψ_j الى التمثيل غير المختزل نفسه لمجموعة النقطة الجزيئية » .

احتماليات الانتقال الطيفي *Spectral Transition Probabilities*

لعلّ الحالة الثانية الشائعة التي يطرح فيها السؤال البسيط نفسه . ما اذا احتاج اولم يحتج عنصر المصفوفة الى التلاشي نسبة الى اعتبارات التماثل . بالارتباط مع قــــواعد الاختيار selection rules للانواع المختلفة من الانتقالات من احدى الحالات الثابتة stationary state للنظام الى اخرى مع اكتساب او فقدان كم مـــن الطاقة . واذا مثلنا الاختلاف بالطاقة بين الحالات بالرموز $E_i - E_j$ ، فان الاشعــاع ذا التردد ν ، frequency سيكون امتصاصاً او انبعاثاً بسبب الانتقال . اذا كـــان مسموحاً . وشريطة وجود التردد ν لتحقيق المعادلة :

$$h\nu = E_i - E_j$$

بصورة عامة ، تعطى الشدة I للانتقال من الحالة التي تصفها ψ_i الى حالة اخرى نصفها ψ_j بالمعادلة من نوع :

$$I \propto \int \psi_i \mu \psi_j \, d\tau \qquad (5.3\text{-}3)$$

ويمثل الرمز μ عامل عزم الانتقال *transition moment operator* ، الذي توجد منه انواع مختلفة . مثل تلك التي تمثل تغيرات المزدوجات القطبيـــــة dipoles الكهربائية او المغناطيسية ومتعدد الاقطاب multipoles الكهربائية او المغناطيسية ، او الشد الاستقطابي polarizability tensors

ويعد النوع الشائع من الانتقال . الوحيد الذي سيؤخذ بنظر الاعتبار الآن . انتقــال المزدوج القطبي الكهربائي المسموح electric dipole-allowed transition

وفي هذا النوع تختلف توزيعات الشحنة في الحالتين بطريقة متماثلة مع المزدوج القطبي الكهربائي . لذلك فان مثل هذا الانتقال يمكن ان يزدوج مع الاشعة الكهرومغناطيسية electromagnetic radiation بالتداخل مع الموجه الكهربائـــــي المتذبذب وبذلك ينقل الطاقة الى اومن المجال الكهرومغناطيسي . وتبين التجربـــة والنظرية ، اعتيادياً ، ان هذه العملية هي التي تعطي اقوى شدة ، والقول ان الانتقــال « مسموح » ، بدون اية اشارة أبعد ، يعني بوضوح « المزدوج القطبي الكهربائـــــي المسموح » .

يأخذ عامل المزدوج القطبي الكهربائي الشكل الآتي :

$$\mu = \sum_i e_i x_i + \sum_i e_i y_i + \sum_i e_i z_i \qquad (5.3\text{-}4)$$

اذ تمثل e_i شحنــة الجسيمة في التسلسل i و x_i , y_i و هي احداثياتها الديكارتية.

وعند ادخال هذه العلاقة في المعادلة 5.3-3 نحصل على النتيجة التي من المفيد التعبير عنها بثلاث معادلات منفصلة بسبب تعامد الاحداثيــــات الديكارتيـــــة :

$$I_x \propto \int \psi_i x \psi_j \, d\tau$$

$$I_y \propto \int \psi_i y \psi_j \, d\tau \qquad (5.3\text{-}5)$$

$$I_z \propto \int \psi_i z \psi_j \, d\tau$$

في هذه المعادلات حذفت الكميات غير الموجهة مثل e_i واخذ الجمع لجميــــع الجسيمات بنظر الاعتبار

وتعني هذه المعادلات ان الانتقال من الحالة في التسلسل i الى الحالة في التسلسل j (اوالعكس) قد يكتسب شدته من واحدة من طرق ثلاث ، وخاصة ، بالتداخــل مع الموجه الكهربائي المتذبذب باتجاه x ، y او z . واذا كان التكامل $\int \psi_i x \psi_j \, d\tau$ لايساوي صفراً ، قلنا ان الانتقال مستقطب في اتجاه x او x- مستقطب (polarized) . وفي الحالات التي تمتلك تماثلاً جزيئياً عالياً بدرجة كافية . لاتكـــون التكاملات المشتملة على x و y مستقلة بعضها عن البعض الاخر . واذا كان كلاهمــا يساويان صفراً ، يقال ان الانتقال xy مستقطب . في المسائل التي تمتلك نوعـــاً من تماثل المكعب اوالتماثل الاعلى (مجاميع النقطة $T, T_h, T_d, O, O_h, I, I_h$) حيث تكون الاحداثيات الديكارتية الثلاث معاً القاعدة لبعض من التمثيل ثلاثي البعد ، ولايوجد تأثير استقطابي . ويعمل الاشعاع بأي موجه كهربائي على تهييج الانتقال ، اذا كان مسموحاً .

وهكذا ، فان مسالة تقريرما اذا كان الانتقال المعين من نوع مزدوج قطبي مسموح ، ونوع الاستقطاب ، يختزل اذ وجد اي منها ، الى تقرير التكاملات الثلاثة في المعادلـــة (5.3-5) لايساوي صفراُ . ويمكن دائماً التأكد الى اي التمثيلات تعود الاحداثيات الديكارتية بالبحث في جدول الخاصية لمجموعة النقطة الجزيئية . وحسب الدراسات في الفقرة (5.2) نحصل على القاعدة الاتية :

يكون انتقال المزدوج القطبي الكهربائي مسموحاً مع استقطاب $x, y,$ او $z,$ اذا كان الناتج المباشر لتمثيلات الحالتين المعينتين هو اويحتوي تمثيلا غير مختزل يعود اليه $x, y,$ او z على التوالي .

تمارين

5.1 اكتب خاصيات تمثيلات الضرب المباشر الاتية ، واوجد التمثيلات غير المختزلة التي تضمها الى مجموعة D_{6h}: $A_{1g} \times B_{1g}$; $A_{1u} \times A_{1u}$; $B_{2u} \times E_{1g}$; $E_{1g} \times E_{2u}$; $E_{1g} \times B_{2g} \times A_{2u} \times E_{1u}$

5.2 في ايجاد قواعد الاختيار التذبذبية (الفقرة 10.6) سنحتاج الى ايجاد ما اذا كانت التكاملات من الانواع $\int \psi_v{}^0 f \psi_v{}^1 \, d\tau$ لاتساوي صفراً ، اذ تمثل الدالة f is $x, y, z, x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$ او اي اتحادات اوتجمعات تحتوي عليها . كذلك تكون $\psi_v{}^0$ متماثلة كليا وقد تعود $\psi_v{}^1$ الى تمثيل ما غير مختزل . شخص التمثيلات غير المختزلة التي قد تعود اليها $\psi_v{}^1$ لاعطاء تكاملات لاتساوي صفراً للجزيئات ذات التماثل C_{4v} و D_{3d}

الفصل السادس

التماثل المكيف للاتحادات الخطية
(Symmetry-adapted linear combinations)

6.1 ملاحظات تمهيدية :

تقريباً ، في جميع الطرق التي يطبق فيها الكيميائيون تحديدات التماثل لتساعدهم في فهم التآصر الكيميائي والديناميك الجزيئي – مثلا ، بناء الاوربتالات المهجنة وبناء الاوربتالات الجزيئية وايجاد التجمعات الاوربتالية المناسبة تحت تأثير المجال الليكاندي وتحليل التذبذبات الجزيئية ، لتسمية المواضيع التي ستعطى بصورة مفصلة في الفصول الاخيرة من هذا الكتاب – هناك مسألة شائعة . هي أخذ واحد او اكثر من تجمعات الدوال معدلة التعامد التي تكون اوربتالات ذرية او احداثيات داخلية في الجزيئة وعمل اتحادات خطية معدلة التعامد منها بطريقة تكوّن فيها الاتحادات قواعد التمثيلات غير المختزلة للمجموعة في الجزيئة .

ويتضح من محتويات الفصل الخامس سبب تفضيل مثل هذه الاتحادات . اولاً ، مثل هذه الدوال فقط يمكن ، بحد ذاتها ، ان تكوّن حلولاً مقبولة للمعادلة الموجية او تتحد مباشرة لتعطي حلولاً مقبولة ، كما هو مبين في الفقرة (5.1) ثانياً ، حين تحدد الميزات التماثلية للدوال الموجية بصورة واضحة ، في كونها قواعد للتمثيلات غير المختزلة ، يمكن تطبيق نظريات الفقرة (5.2) لايجاد التكاملات وعناصر المصفوفة في المسألة التي تكون مطابقة للصفر – بدون الحسابات العددية .

وقد يسمى النوع من الدوال اللازمة بالتماثل المكيّف للاتحادات الخطية (SALC's) . ويهدف هذا الفصل الى توضيح وتفسير طرق بناء هذه الدوال بطريقة عامة . وتكون تفصيلات التكييف للأصناف المعينة من المسائل سهلة التوضيح كلما تطلب ذلك .

6.2 عوامل الاسقاط Projection Operators :

لنفترض ان هناك تجمعاً معدل التعامد من l_i من الدوال ϕ_1^i, ϕ_2^i ، ---- ، $\phi_{l_i}^i$ التي تكون القاعدة للتمثيل غير المختزل في التسلسل i (ذي البعد l_i)

للمجموعة ذات الرتبة h . ويمكن ان نكتب ، حسب التعريف ، لاي عامل ، $\hat{R}$ ، في المجموعة العلاقة الآتية :

$$\hat{R}\phi_t^{\,i} = \sum_s \phi_s^{\,i}\Gamma(R)_{st}^{\,i} \tag{6.2-1}$$

تضرب بعد ذلك هذه المعادلة بالحد* [$\Gamma(R)^j_{s't'}$] وتجمع كل جهة لجميع العمليات في المجموعة لتعطي :

$$\sum_R [\Gamma(R)^j_{s't'}]^* \hat{R}\phi_t^{\,i} = \sum_R \sum_s \phi_s^{\,i}\Gamma(R)_{st}^{\,i}[\Gamma(R)^j_{s't'}]^* \tag{6.2-2}$$

يلاحظ ان $\phi_s^{\,i}$ دوال غير معتمدة على R ، لذلك قد تغاد كتابة الجهة اليمنى للمعادلة 6.2-2 بالشكل الآتي :

$$\sum_s \phi_s^{\,i} \sum_R \Gamma(R)_{st}^{\,i}[\Gamma(R)^j_{s't'}]^*$$

وهكذا ، نحصل على سلسلة من حدود l_i التي يمثل كل منها $\phi_s^{\,i}$ مضروباً بمعامل ، وكل معامل يعبر عنه بشكل مجموع النواتج لجميع عمليات $\hat{R}$ في المجموعة . وتتحكم في هذه المعاملات نظرية التعامد (الفقرة 4.3) التي تنص على أن :

$$\sum_R \Gamma(R)_{st}^{\,i}[\Gamma(R)^j_{s't'}]^* = \frac{h}{\sqrt{l_i l_j}}\,\delta_{ij}\,\delta_{ss'}\,\delta_{tt'}$$

وهكذا ، تمتلك جميع $\phi_s^{\,i}$ ماعدا $\phi_{s'}^{\,i}$ معاملات تساوي صفراً ، وحتى حين $i = j$ و $t = t'$ فان الحد $\phi_{s'}$ يبقى . لذلك تبسط المعادلة 6.2-2 الى :

$$\sum_R [\Gamma(R)^j_{s't'}]^* \hat{R}\phi_t^{\,i} = \left(\frac{h}{l_j}\right)\phi_{s'}^{\,i}\,\delta_{ij}\,\delta_{tt'} \tag{6.2-3}$$

والآن ندخل الرمز

$$\hat{P}^j_{s't'} = \frac{l_j}{h}\sum_R [\Gamma(R)^j_{s't'}]^* \hat{R} \tag{6.2-4}$$

وباعادة كتابة المعادلة 6.2-3 بالشكل الآتي :

$$\hat{P}^j_{s't'}\,\phi_t^{\,i} = \phi_{s'}^{\,i}\,\delta_{ij}\,\delta_{tt'} \tag{6.2-5}$$

يسمى العامل $\hat{P}^j_{s't'}$ عامل الاسقاط ، وقد يمكن تطبيقه على دالة اختيارية ϕ_t' ، واذا حدث ان كانت الدالة نفسها اوحد مافيها تمثل $\phi_{t'}^{\,j}$ ، فان النتيجة تكون غير الصفر. واذا كانت الدالة $\phi_{t'}^{\,j}$ مكوناً للدالة الاختيارية $\phi_{s'}^{\,j}$ « واسقطت » منها فان الباقـي يختفي ، ونحصل على :

$$\hat{P}^j_{s't'}\,\phi_{t'}^{\,j} = \phi_{s'}^{\,j}$$

في الحالة الخاصة المهمة جداً حيث استعملنا $\hat{P}^{j}_{t't'}$ ، نحصل على

$$\hat{P}^{j}_{t't'}\phi_t^{\,i} = \phi_{t'}^{\,j}\,\delta_{ij}\,\delta_{tt'} \tag{6.2-6}$$

اذ يعني ان $\hat{P}^{j}_{t't'}$ اسقط $\phi_{t'}^{\,j}$ خارجاً عن الدالة الاختيارية $\phi_t^{\,i}$ وهكذا ، باستعمال عوامل الاسقاط l_j اعتماداً على عناصر المصفوفة القطرية l_j ، يمكن أن ينتج من دالة اختيارية ما ، $\phi_t^{\,i}$ ، الدوال التي تكون القاعدة للتمثيل غير المختزل في التسلسل j

ولتوضيح كيفية عمل المعادلة 6.2-6 ، نأخذ بنظر الاعتبار الدالة العامة ، $xz + yz + z^2$ ، في المجموعة C_{3v} (التي تتشابه مع $G_6^{(1)}$). سنستعمل عوامل الاسقاط للحصول من هذه الدالة الاختيارية على زوج من الدوال التي تكون القاعدة للتمثيل E ، ويعطي الجدول 6.1 مصفوفات هذا التمثيل ، ويبين الجدول 6.2 كيفية تحول الدالة الاختيارية $xz + yz + z^2$ بكل واحد من عوامل التماثل الستة في المجموعة .سنستعمل اولاً عامل الاسقاط $\hat{P}^{E}_{11}$

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{E}_{11}\,(xz + yz + z^2) = \tfrac{2}{6}\{&(1)(xz + yz + z^2)\\
&+ (-\tfrac{1}{2})[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz + \tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz + z^2]\\
&+ (-\tfrac{1}{2})[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz - \tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz + z^2]\\
&+ (1)(xz - yz + z^2)\\
&+ (-\tfrac{1}{2})[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz + \tfrac{1}{2}(1-\sqrt{3})yz + z^2]\\
&+ (-\tfrac{1}{2})[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz + \tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz + z^2]\}
\end{aligned}$$

والآن نجمع الحدود . تكون معاملات الحدود $xz,\ yz,$ و z^2 كالآتي :

$$\begin{aligned}
xz:\quad &\tfrac{2}{6}[1 + \tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3}) - \tfrac{1}{4}(\sqrt{3}-1) + 1 + \tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3}) - \tfrac{1}{4}(\sqrt{3}-1)]\\
&= \tfrac{2}{6}[1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} + 1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} + \sqrt{3}(\tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{4})]\\
&= \tfrac{2}{6}(3 + 0) = 1
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
yz:\quad &\tfrac{2}{6}[1 - \tfrac{1}{4}(\sqrt{3}-1) + \tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3}) - 1 - \tfrac{1}{4}(1-\sqrt{3}) - \tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3})]\\
&= \tfrac{2}{6}[1 + \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} - 1 - \tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{4} + \sqrt{3}(-\tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} + \tfrac{1}{4} - \tfrac{1}{4})]\\
&= \tfrac{2}{6}(0) = 0
\end{aligned}$$

$$z^2:\quad \tfrac{2}{6}(1 - \tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2} + 1 - \tfrac{1}{2} - \tfrac{1}{2}) = \tfrac{2}{6}(0) = 0$$

بعد ذلك نستعمل عامل الاسقاط ، $\hat{P}_{22}{}^{E}$ . . .

$$\hat{P}_{22}{}^{E}(xz+yz+z^2)=\tfrac{2}{6}\{(1)(xz+yz+z^2)$$
$$+(-\tfrac{1}{2})[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^2]$$
$$+(-\tfrac{1}{2})[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]$$
$$+(-1)(xz-yz+z^2)$$
$$+(\tfrac{1}{2})[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\tfrac{1}{2}(1-\sqrt{3})yz+z^2]$$
$$+(\tfrac{1}{2})[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz+\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]\}$$

مرة اخرى ، نجمع الحدود ونحسب المعاملات ، ونحصل على

$$xz:\quad \tfrac{2}{6}[1+\tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3})-\tfrac{1}{4}(\sqrt{3}-1)-1-\tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3})+\tfrac{1}{4}(\sqrt{3}-1)]$$
$$=\tfrac{2}{6}[1+\tfrac{1}{4}+\tfrac{1}{4}-1-\tfrac{1}{4}-\tfrac{1}{4}+\sqrt{3}(\tfrac{1}{4}-\tfrac{1}{4}-\tfrac{1}{4}+\tfrac{1}{4})]$$
$$=\tfrac{2}{6}(0)=0$$

$$yz:\quad \tfrac{2}{6}[1-\tfrac{1}{4}(\sqrt{3}-1)+\tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3})+1+\tfrac{1}{4}(1-\sqrt{3})+\tfrac{1}{4}(1+\sqrt{3})]$$
$$=\tfrac{2}{6}[1+\tfrac{1}{4}+\tfrac{1}{4}+1+\tfrac{1}{4}+\tfrac{1}{4}+\sqrt{3}(-\tfrac{1}{4}+\tfrac{1}{4}-\tfrac{1}{4}+\tfrac{1}{4})]$$
$$=\tfrac{2}{6}(3)=1$$

$$z^2:\quad \tfrac{2}{6}(1-\tfrac{1}{2}-\tfrac{1}{2}-1+\tfrac{1}{2}+\tfrac{1}{2})=\tfrac{2}{6}(0)=0$$

وهكذا ، اسقطنا خارجاً من الدالة $xz+yz+z^2$ الدالتين xz و yz اللتين تكونان القاعدة للتمثيل E . وقد اختفى المكون z^2 وهولايتمكن ،كلياً اوجزئياً من ، الاسهام بتجمع القاعدة للتمثيل E .

يتضح من الشرح السابق انه لغرض استعمال النوع الذي تم تطويره من عامل الاسقاط ، يجب ان نعرف العناصر القطرية المنفردة في المصفوفات . يعد ذلك مناسباً لان المعلومات الوحيدة التي يمكن الحصول عليها بسهولة هي التجمع من الخاصيات – مجموع جميع عناصر المصفوفة القطرية – لكل مصفوفة من التمثيل الذي نبحث عنه . يعد ذلك ، للتمثيلات احادية البعد ، تمييزاً بدون اختلاف ، لكن للحالات ثنائية وثلاثية البعد من المفيد الحصول على عامل اسقاط يستعمل الخاصيات . ليس من الصعب اشتقاق العامل المرغوب ، ابتداءً بالعلاقة الصريحة للحد $\hat{P}^{j}_{t't}$:

$$\hat{P}^{j}_{t't}=\frac{l_j}{h}\sum_R[\Gamma(R)^{j}_{t't}]^*\hat{R} \qquad (6.2\text{-}7)$$

اذ جمعنا كل جهة لجميع قيم t' حصلنا على :

$$\hat{P}^j = \sum_{t'} \hat{P}^j_{t't'} = \frac{l_j}{h} \sum_{t'} \sum_R [\Gamma(R)^j_{t't'}]^* \hat{R}$$

$$= \frac{l_j}{h} \sum_R \left\{ \sum_{t'} [\Gamma(R)^j_{t't'}]^* \right\} \hat{R}$$

$$\hat{P}^j = \frac{l_j}{h} \sum_R \chi(R)^j \hat{R} \qquad (6.2\text{-}8)$$

في هذا التطوير استعملنا قابلية التبادل لغرض الجمع وتعريف خاصية المصفوفـــــة .

الجدول 6.1 مصفوفات التمثيل للمجموعة C_3.

OPERATION	MATRIX
E	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$
C_3	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
C_3^2	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$
$\sigma_v(xz)$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$
σ_v'	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
σ_v''	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$

الجدول 6.2 تحولات بعض الدوئل البسيطة من x . y . z

OPERATOR	x	y	z	FUNCTIONS $xz+yz+z^2$
E	x	y	z	$xz+yz+z^2$
C_3	$\frac{1}{2}(-x+\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y-\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[-(1+\sqrt{3})xz+(\sqrt{3}-1)yz]+z^2$
C_3^2	$\frac{1}{2}(-x-\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(-y+\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[(\sqrt{3}-1)xz-(1+\sqrt{3})yz]+z^2$
$\sigma_v(x)$	x	$-y$	z	$xz-yz+z^2$
σ_v'	$\frac{1}{2}(-x-\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y-\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[-(1+\sqrt{3})xz+(1-\sqrt{3})yz]+z^2$
σ_v''	$\frac{1}{2}(-x+\sqrt{3}y)$	$\frac{1}{2}(y+\sqrt{3}x)$	z	$\frac{1}{2}[(\sqrt{3}-1)xz+(1+\sqrt{3})yz]+z^2$

لنلاحظ الان مايحدث عند تطبيق $\hat{P}^E$ على $xz+yz+z^2$

$$\begin{aligned}\hat{P}^E(xz+yz+z^2) &= \tfrac{2}{6}\{(2)(xz+yz+z^2)\\ &\quad + (-1)[-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})xz+\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)yz+z^2]\\ &\quad + (-1)[\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)xz-\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})yz+z^2]\\ &\quad +0+0+0\}\\ &= \tfrac{2}{6}\{[2+\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})-\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)]xz\\ &\quad +[2-\tfrac{1}{2}(\sqrt{3}-1)+\tfrac{1}{2}(1+\sqrt{3})]yz\\ &\quad +(2-1-1)z^2\}\\ &= \tfrac{2}{6}(3xz+3yz+0z^2)\\ &= xz+yz\end{aligned}$$

يلاحظ ان هذا العامل قد ابطل الجزء غير المناسب من الدالة واسقط خارجا الاتحاد الخطي الدالتين المنفصلتين ، xz و yz ، اللتين حصلنا عليهما من تطبيق عوامل الاسقاط $\hat{P}_{11}^E$ و $\hat{P}_{22}^E$ ، اذ ينبغي ان لايكون ذلك مدهشا . من الواضح انه لايمكن الحصول على نتائج منفصلة بعامل واحد ، والابعد من ذلك ، نظرا لان العامل مشتق من اضافة العوامل المنفردة ، فان مجموع النتائج المعطاة بالعوامل المفردة هومايجب توقعه . وهكذا لايمكن

لعوامل الاسقاط من النوع $\hat{P}^j$ ان تكون قوية وواضحة مثل العوامل من النوع $\hat{P}^j_{tt'}$ وعلى اية حال ، تكون عادة كافية لحل المسائل العملية كما سنوضح في الفقرة التالية .

6.3 بعض التوضيحات :

اوربتالات π لمجموعة البروبنيل الحلقية :

تعد مجموعة البروبنيل الحلقية cyclopropenyl ، C_3H_3 ابسط الهيدروكاربونات الحلقية الحاوية على نظام π غيرالمتمركز delocalized system ويمكن ان يعمل بشكل النموذج الاصلي لهذا الصنف من الجزيئات . لنلاحظ كيف يمكن لاوربتالات $p\pi$ المنفردة في ذرات الكاربون ان تتحد في اتحادات خطية لها المميزات التماثلية الضرورية لتكون اوربتالات π الجزيئية – اوفي الاقل المصادر المباشرة لاوربتالات π الجزيئية الحقيقية . سيشرح موضوع الاوربتالات الجزيئية بالتفصيل في الفصل الثامن ، ويحاول هذا التوضيح بيان استعمال عوامل الاسقاط في عمل SALC's للاوربتالات الذرية على الذرات المختلفة .

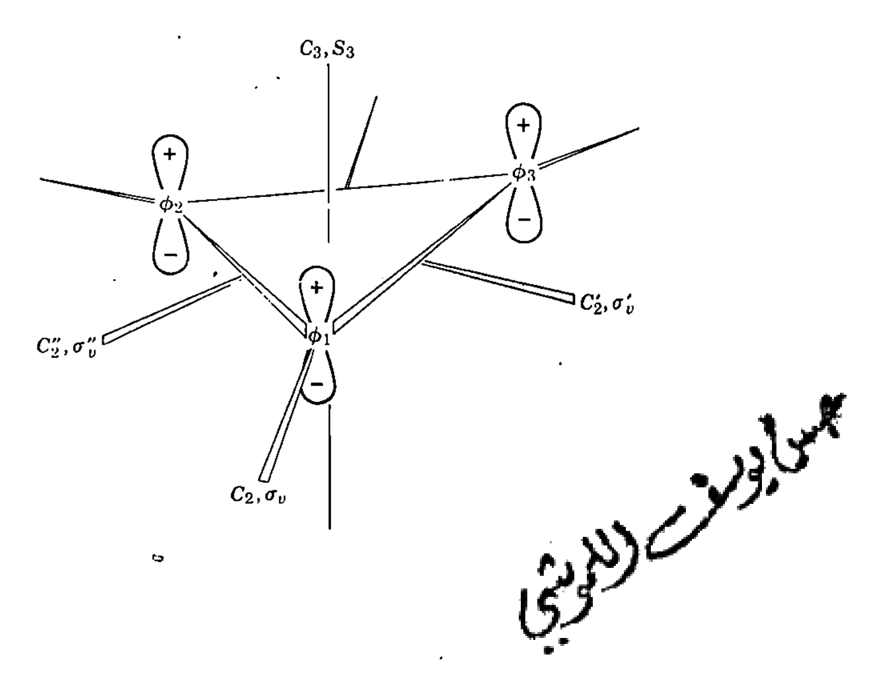
يمكن وضع الخطوات الاولية قبل SALC's ، كالاتي :

1 تشخيص مجموعة النقطة : D_{3h}

2 استعمال اوربتالات $p\pi$ الثلاثة ، المبينة والمشخصة في الشكل ادناه ، قاعدة للتمثيل :

E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
3	0	−1	−3	0	1

3. اختزال ذلك الى مكوناته غير المختزلة : $A_2'' + E''$



لنطبق اولاً عامل الاسقاط $\hat{P}^{A_2''}$ على ϕ_1. وهذا العامل هو ،

$$\hat{P}^{A_2''} = \frac{1}{12}\sum_R \chi(R)^{A_2''}\hat{R}$$

ولاتظهر اشارة معقد مقارن ، لان جميع $\chi(R)$ هي حقيقية ، وسنهمل ايضاً العامل العددي $\frac{1}{12}$ ،لان القيم المطلقة مقارنة بالقيم النسبية للمعاملات في SALC يمكن التأكد منها فيما بعد بجعلها قياسية . ونحصل على :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_2''}\phi_1 \approx (1)\hat{E}\phi_1 + (1)\hat{C}_3\phi_1 + (1)\hat{C}_3{}^2\phi_1 + (-1)\hat{C}_2\phi_1 + (-1)\hat{C}_2'\phi_1 \\ + (-1)\hat{C}_2''\phi_1 + (-1)\hat{\sigma}_h\phi_1 + (-1)\hat{S}_3\phi_1 + (-1)\hat{S}_3{}^5\phi_1 \\ + (1)\hat{\sigma}_v\phi_1 + (1)\hat{\sigma}_v'\phi_1 + (1)\hat{\sigma}_v''\phi_1\end{aligned}$$

اذ تمثل الاعداد بين الاقواس خاصيات التمثيل A_2'' المأخوذة من جدول الخاصية في الملحق III . لاحظ ان كل عملية قد تمت كتابتها .

يجب الآن اجراء كل واحدة من العمليات وتكتب النتيجة . فمثلاً ، لنأخذ الدوران باتجاه عقرب الساعه ، اذن نحصل على :

$$\hat{C}_3\phi_1 = \phi_2$$
$$\hat{C}_2'\phi_1 = -\phi_3$$

وهكذا . نحصل :

$$\begin{aligned}\hat{P}^{A_2''}\phi_1 &\approx \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_1 + \phi_3 + \phi_2 \\ &= 4(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \approx \phi_1 + \phi_2 + \phi_3\end{aligned}$$

قد يتأكد القارىء ، بتطبيق عمليات المجموعة الاثني عشرة عليها ، من أن هذه الدالة تكون في الحقيقة القاعدة للتمثيل A_2''

في بناء SALC's ،من المعتاد تطبيق تجمع اساس معدل التعامد ومن ثم تحتاج الى جعل SALC's معدل . وللبناء الصحيح يجب أن يكون SALC's في حالة تعامد بعضها على البعض الآخر . يعني اعتدال تعامد التجمع الاساس ان الدوال الاساس $f_1, f_2, \ldots, f_i, \ldots, f_j, \ldots$ تحقق الشرط .

$$f_i f_j = \delta_{ij} \tag{6.3-1}$$

اذا كانت موجهات ، والشرط المطابق هو

$$\int f_i f_j \, d\tau = \delta_{ij} \tag{6.3-2}$$

اذا كانت دوال لتجمع من الاحداثيات التي يرمز لها بصورة مشتركة بالرمز τ.

وبافتراض ان التجمع ϕ_1, ϕ_2 و ϕ_3 يحقق المعادلة 6.3-2 ، يمكن أن نستمر لجعل دالة A_2'' معدلة التي وجدنا شكلها قبل قليل . كما تتمثل . فهي لاتعد معدلة لان

$$\int(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)\, d\tau$$

$$= \int(\phi_1{}^2 + \phi_1\phi_2 + \phi_1\phi_3 + \phi_2\phi_1 + \phi_2{}^2 + \phi_2\phi_3 + \phi_3\phi_1 + \phi_3\phi_2 + \phi_3{}^2)\, d\tau$$

$$= \int\phi_1{}^2\, d\tau + \int\phi_1\phi_2\, d\tau + \dots,$$

$$= 1 + 0 + 0 + 0 + 1 + 0 + 0 + 0 + 1$$

$$= 3$$

ومن الواضح أنه اذا ضربنا A_2'' SALC بالقيمة $1/\sqrt{3}$. فانها تصبح معدلة . وهكذا . تكون نتيجة A_2 النهائية هي $(1/\sqrt{3})(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$ للتمثيل E'' . تستعمل ϕ_1 مرة اخرى . ونحصل

$$\hat{P}^{E''}\phi_1 \approx (2)\hat{E}\phi_1 + (-1)\hat{C}_3\phi_1 + (-1)\hat{C}_3{}^2\phi_1 + (0)\hat{C}_2\phi_1 + (0)\hat{C}_2'\phi_1 + (0)\hat{C}_2''\phi_1 + (-2)\hat{\sigma}_h\phi_1 + (1)\hat{S}_3\phi_1 + (1)\hat{S}_3{}^5\phi_2 + (0)\hat{\sigma}_v\phi_1 + (0)\hat{\sigma}_v'\phi_1 + (0)\hat{\sigma}_v''\phi_1$$

$$= 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \approx 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$$

ومن السهل بيان ان الدالة المعدلة هي $(1/\sqrt{6})(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$

هذه هي واحدة من دالتين ، تكونان سوية القاعدة للتمثيل E''. كيف يمكن أن نجد الدالة الثانية ، شريكتها ؟ هناك عدة طرق ، لكن الطريقة الآتية واضحة وسهلة التطبيق .

اذا اجرينا عملية تماثلية على احدى الدالتين ، فانها ستنتقل ± 1 مرة مضروبة بنفسها او شريكتها او الاتحاد الخطي لها ولشريكتها . لنختار العملية التي لاتحولها الى ± 1 مرة مضروبة بنفسها ، مثل ، $\hat{C}_3$:

$$\hat{C}_3\left[\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)\right] \rightarrow \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1)$$

يلاحظ بسهولة بيان أن الدالة الثانية ليست ± 1 مرة الدالة الاولى ولاتكون عمودية عليها ، كما يجب أن تكون شريكتها . لذلك يجب أن تكون الدالة الثانية اتحادا خطياً للاولى ولشريكتها ، ويمكن ايجاد العلاقة لشريكتها بطرح مضاعف مناسب للدالة الاولى من الثانية . وتترك الشريكة بشكل الباقي .

ومن اليسير ، بصورة وقتية ، ان يتم عمل ذلك باهمال التعديل ، مع فكرة ربطها به عند النهاية . وهكذا : نستمركالآتي :

$$\begin{aligned}(2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1) - (-\tfrac{1}{2})(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)\\ = 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_1 + \phi_1 - \tfrac{1}{2}\phi_2 - \tfrac{1}{2}\phi_3\\ = \tfrac{3}{2}\phi_2 - \tfrac{3}{2}\phi_3 \approx \phi_2 - \phi_3\end{aligned}$$

ويمكن جعلها معدلة لتصبح $(1/\sqrt{2})(\phi_2 - \phi_3)$. وهي عمودية على الدالة الاولى ولهذا تعد شريكة مقبولة :

$$\int \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}}\int(2\phi_1\phi_2 - 2\phi_1\phi_3 - \phi_2{}^2 + \phi_2\phi_3 - \phi_3\phi_2 + \phi_3{}^2)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}}\left(2\int\phi_1\phi_2\, d\tau - 2\int\phi_1\phi_3\, d\tau - \int\phi_2{}^2\, d\tau + \cdots\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{12}}[2(0) - 2(0) - 1 + 0 - 0 + 1] = 0$$

يمكن أن يعمل القاريء على توضيح الزوج من الدالتين :

$$\frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3), \qquad \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

في أنها تكون القاعدة للمصفوفات من التمثيل E'' ، والأبعد من ذلك أن كلاً منها عمودي على SALC ذي التماثل A_2''

تعد الطريقة التي استعملناها ، بالرغم من انها روتينية وموثوق بها ، طويلة وبخاصة للتمثيل ثنائي البعد ، اذ يمكن الحصول على النتائج بعمل اقل بمعرفة أن التماثل الدوراني سلوك SALC's بالدوران حول المحور الاساس – لوحده يثبت شكلها الاساس . ويكون سلوكها تحت تأثير عمليات تماثلية اخرى ناتجاً مباشراًللتماثل الملازم لاوربتال $p\pi$ المنفرد

تجاه هذه العمليات σ_h أو C_2 المار خلالها ، الذي يضاف للمميزات التماثلية تحت تأثير الدورانات النقية حول المحور الاساس . ويمكن ملاحظة ذلك بالبحث في جدول خاصية D_{3h} . لجميع التمثيلات من نوع-A A'_1, A'_2, A''_1, A''_2 ، تكون الخاصيات نفسها للعمليتين C_3 و $C_3{}^2$ ، وبصورة متشابهة تكون تمثيلات E' و E'' متطابقة خلال المجموعة الثانوية C_3 والشيء الذي يقرر أننا نتعامل ، بنوع خاص ، مع A''_2 و SALC's E'' هو الطبيعة الملازمة للدوال الاساس لاوربتال $p\pi$.

اعتماداً على قوة الاعتبارات في اعلاه ، قد تستعمل طريقة تركز الانتباه عـلى التماثل الدوراني النقي حول المحور الاساس لبناء SALC's تستعمل مجموعة C_3 لجزيئة C_3H_3 ، اذ تتشابه هذه المجموعة مع جميع المجاميع الدورانية احادية المحور ، من نوع هابليان . هناك ثلاث عمليات تقع في ثلاثة اصناف ، ويجب أن تمتلك ثلاثة تمثيلات ذات بعد 1 بصورة عامة ، تمتلك مجموعة C_n عدد n من التمثيلات احادية البعد (الفقرة 4.5)، وهكذا ، فان ما سنبينه هنا لمجموعة C_3 ينطبق بصورة عامة على جميع مجاميع C_n .

في المجموعة الثانوية C_3 تعمل اوربتالات $p\pi$ لجزيئة C_3H_3 على توسيع تمثيلات A و E ، ويظهر الاخير في جدول الخاصية بشكل تمثيلين احاديي البعد متصاحبين ،

وقد يكتب عامل الاسقاط لكل واحد من المكونات احادية البعد ، بصورة منفردة . وهكذا نتمكن من الحصول على كل من SALC's التي تعود للتمثيل E بصورة مباشرة روتينية ، بأستخدام عوامل الاسقاط . وهذه هي الفائدة من استعمال المحور الاساس ذي التماثل الدوراني . ولنعمل الان بواسطة الجبر ونلاحظ مقدار هذه الطريقة في اسراع اختبارنا لبناء SALC's

يعطي تطبيق عوامل الاسقاط $P^{E(2)}$ $P^A, P^{E(1)}$ ، على ϕ_1 (باهمـــال العوامل العددية الثابتة) :

$$\begin{aligned}
\hat{P}^A\phi_1 &\approx (1)\hat{E}\phi_1 + (1)\hat{C}_3\phi_1 + (1)\hat{C}_3{}^2\phi_1 \\
&= (1)\phi_1 + (1)\phi_2 + (1)\phi_3 \\
&= \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \\
\hat{P}^{E(1)}\phi_1 &\approx (1)\hat{E}\phi_1 + (\varepsilon)\hat{C}_3\phi_1 + (\varepsilon^*)\hat{C}_3{}^2\phi_1 \\
&= \phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3 \\
\hat{P}^{E(2)}\phi_1 &\approx (1)\hat{E}\phi_1 + (\varepsilon^*)\hat{C}_3\phi_1 + (\varepsilon)\hat{C}_3{}^2\phi_1 \\
&= \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3
\end{aligned}$$

تمتلك A SALC الشكل نفسه تماما كما حصلنا عليه سابقا في حالة A_2'' SALC, باستعمال تماثل D_{3h} الكامل .يعد الاثنان من E SALC's كافيين لكونهما الدوال الاساس المناسبة المتعامدين الواحد على الاخر . وعلى أية حال، يفضل أخذ أشياء حقيقية بدلاً من معاملات معقدة ، ويمكن أكمال هذا التغيربساطة بسبب حقيقةترتيب التجمعين من المعاملات على شكل ازواج من المعقدات المتقارنة(الفقرة 4.5) .وهكذا .اذا اضفناهم حداً بعد حد . من الاخر ، يتم الحصول على تجمع من معاملات تخيلية نقية وقد يزال العامل المشترك i ليترك تجمعا اخر من معاملات حقيقية .تعد طرق الاضافة والطرح هذه حالة لتكوين اتحادات خطية جديدة للتجمع الاولي ذلك هو المناسب والدقيق الذي ينبغي عمله .وهكذا ، نضيف الاثنانمن SALC اللذين تم الحصول عليهما في اعلاه :

$$\begin{array}{r} (\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3) \\ + \underline{(\phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3)} \\ 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon + \varepsilon^* &= (\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) + (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3) \\ &= 2 \cos 2\pi/3 = 2(-\tfrac{1}{2}) = -1 \end{aligned}$$

ويكون SALC الاول الجديد هو

$$2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3$$

بعد ذلك نطرح E SALC's الاصلي ثم نقسم على i :

$$\begin{array}{r} (\phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3) \\ - \underline{(\phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3)} \\ (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_3 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \frac{(\varepsilon - \varepsilon^*)}{i} &= \frac{(\cos 2\pi/3 + i \sin 2\pi/3) - (\cos 2\pi/3 - i \sin 2\pi/3)}{i} \\ &= (2i \sin 2\pi/3)/i \\ &= 2 \sin 2\pi/3 = 2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) = \sqrt{3} \end{aligned}$$

يكون SALC الثاني الجديد عموديا على الاول ولهذا فهوالشريك المناسب لتكوين القاعدة للتمثيل E'، وهكذا ، يمتلك الشكل

$$\phi_2 - \phi_3$$

من الواضح انه عندما يجعل SALC's الذي حصلنا عليه بالتعديل المناسب يكون متطابقا مع ذلك الذي حصلنا عليه باستعمال تماثل D_{3h} الكامل. يمكـــن تلخيص هذه الطريقة الثانية الابسط كثيراً ، كالاتي :

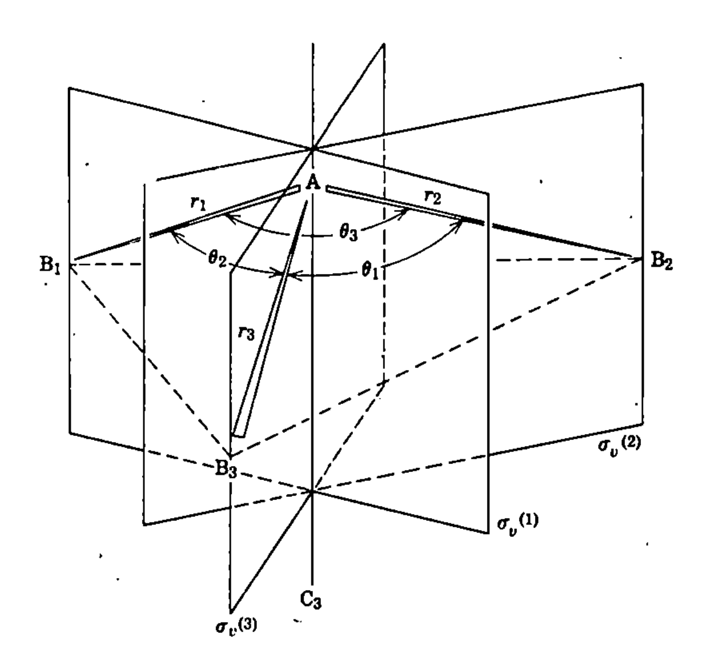
1. يمكن ان يكتب التجمع الاولي من SALC's بالبحث في جدول الخاصيـة. وكل واحد بالشكل $a\phi_1 + b\phi_2 + c\phi_3$ ، مع معاملات هي خاصيـات E, C_3 و C_3^2.
2. يضـــاف الزوج من SALC's للتمثيل E ويطرح (تقسم النتيجة عــلى i) للحصول على اثنين جديدين متعامدين من SALC's تكون جميــــــــع معاملاتهما حقيقية .
3. يجعل SALC's معدلاً .

الاحداثيات التماثلية لجزيئة AB_3 :

وتوضيحاً آخر لطريقة بناء SALC's ، نأخذ بنظر الاعتبار المسألة التي تنتج مــن تحليل التذبذبات في الجزيئة . وسيعامل موضوع التذبذبات الجزيئية بصورة كاملة في الفصل العاشر ، حيث ستصبح النقاط المهمة للطريقة التي سنبينها الان واضحة . ويمكن ان يعد الآن توضيحاً آخر لطريقة عا مل الاسقاط العامة التقنية لبناء SALC's

ويبين الشكل في ادناه جزيئة AB_3 الهرمية الثي تعود الى مجموعة النقطة C_{3v} يشخص هنا تجمعان من الاحداثيات الداخلية – اطوال الآصرة هي r_1, r_2, r_3 والزوايا بين الاواصر هي $\theta_1, \theta_2, \theta_3$. يمكن التعبير عن التذبذبات المسموحة فــي الجزيئة على شكل اتحادات خطية لتغيرات الاحداثيات الداخلية في الجزيئة . في هـذه

الحالة يجب ان يتحد تجمع التغيرات في اطوال الآصرة ، $\Delta r_1, \Delta r_2$ ، Δr_3 ، لتعطي SALC's المطابق مع تمثيلات A_1 و E في C_{3v} ، والشيء نفسه صحيـــح لتجمع التغيرات في زوايا الآصرة ، $\Delta\theta_1, \Delta\theta_2, \Delta\theta_3$. اماسبب وجـوب ان تكون تمثيلات A_1 و E متناظرة فسيوضح في الفصل العاشر ؛ ونعني الآن بالسؤال عــن كيفية اجراء ذلك .



كما تعاملنا في التوضيح السابق مع اوربيتالات π الجزيئية لجزيئة C_3H_3 ، يمكن ان نعمل مباشرة مع مجموعة النقطة الحقيقية للمسألة ، C_{3v} . على اية حــال ، للسبب السابق نفسه ، من المفيد العمل مع المميزات التماثلية الدورانية احادية المحور، اذ يعني ذلك استعمال المجموعة الثانوية C_3 . وتوجد في هذه المجموعة ثلاث عمليات : E, C_3 و C_3^2 . تتأثر التغيرات في الاحداثيات الداخلية بكل واحدة من هذه العمليات كالآتي :

$$\hat{E}(\Delta r_1) = \Delta r_1 \qquad \hat{E}(\Delta\theta_1) = \Delta\theta_1$$
$$\hat{C}_3(\Delta r_1) = \Delta r_2 \qquad \hat{C}_3(\Delta\theta_1) = \Delta\theta_2$$
$$\hat{C}_3{}^2(\Delta r_1) = \Delta r_3 \qquad \hat{C}_3{}^2(\Delta_1) = \Delta\theta_3$$

$$\hat{C}_3{}^2(\Delta r_2) = \Delta r_1 \qquad \hat{C}_3{}^2(\Delta\theta_2) = \Delta\theta_1$$

ويمكن تطبيق عوامل الاسقاط كالآتي :

$$\hat{P}^{A}(\Delta r_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_1) + (1)\hat{C}_3(\Delta r_1) + (1)\hat{C}_3{}^2(\Delta r_1)$$
$$= (1)\Delta r_1 + (1)\Delta r_2 + (1)\Delta r_3$$
$$= \Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3$$
$$\hat{P}^{A}(\Delta \theta_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta \theta_1) + (1)\hat{C}_3(\Delta \theta_1) + (1)\hat{C}_3{}^2(\Delta \theta_1)$$
$$= (1)\Delta \theta_1 + (1)\Delta \theta_2 + (1)\Delta \theta_3$$
$$= \Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3$$
$$\hat{P}^{E(1)}(\Delta r_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_1) + \varepsilon\hat{C}_3(\Delta r_1) + \varepsilon^*\hat{C}_3{}^2(\Delta r_1)$$
$$= \Delta r_1 + \varepsilon\Delta r_2 + \varepsilon^*\Delta r_3$$
$$\hat{P}^{E(2)}(\Delta r_1) \approx (1)\hat{E}(\Delta r_1) + (\varepsilon^*)\hat{C}_3(\Delta r_1) + (\varepsilon)\hat{C}_3{}^2(\Delta r_1)$$
$$= \Delta r_1 + \varepsilon^*\Delta r_2 + \varepsilon\Delta r_3$$
$$\hat{P}^{E(1)}(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_1 + \varepsilon\Delta \theta_2 + \varepsilon^*\Delta \theta_3$$
$$\hat{P}^{E(2)}(\Delta \theta_1) = \Delta \theta_1 + \varepsilon^*\Delta \theta^2 + \varepsilon\Delta \theta_3$$

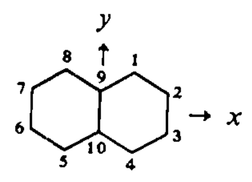
تتشابه هذه النتائج مع تلك التي حصلنا عليها لاوربتالات π في C_3H_3 . وتعد طريقة أخذ المجموع والفرق للازواج من نوع -E SALC's عملية لازالة المعاملات المعقدة او التحليلية وتجرى طرق جعلها معدلة كالسابق ، لتعطي النتائج النهائية الآتية :

$$\left.\begin{aligned} S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ S_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3) \end{aligned}\right\} A_1$$

$$\left.\begin{aligned} S_{3a} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{3b} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{4a} &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta \theta_1 - \Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \\ S_{4b} &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \end{aligned}\right\} E$$

يستعمل الرمز S للاشارة الى هذه الاحداثيات التماثلية ،كما تسمى . ويمكن ان نبين بانها تكون القواعد لتمثيلات A_1 و E ، كما تشير الرموز الى جهة اليمين ، لمجموعة النقطة C_{3v} ومع ذلك فقد تم الحصول عليها بتوضيح المجموعة الثانوية الدورانية النقية C_3 .

تمارين



6.1 خذ بنظر الاعتبار جزيئة النفثالين (مجموعة النقطة D_{2h}) .
تمتلك كل ذرة كاربون اوربتال p_z الذي يسهم باوربتالات π الجزيئية في الجزيئة .
خذ اوربتالات p_z-العشرة على شكل تجمع اساس واجب على الاسئلة الآتية :

أ- كيف تنقسم الى تجمعات ثانوية من الاوربتالات التماثلية المتكافئة
ب- ما التمثيلات التي تتوسع بكل واحد من التجمع الثانوي .
حـ- ما SALC's المعدلة العشرة .

6.2 خذ بنظر الاعتبار الجزيئة $(C_5H_5)Fe(CO)_2$-$Fe(CO)_2(C_5H_5)$
بترتيبها الدوراني المشابه للحصان الخشبي "saw-horse" (تماثل C_{2v}
اوجد لمسافات CO الاربع العلاقات لجعل الاحداثيات التماثلية معدلة .

القسم الثاني

الفصل السابع

النواحي التماثلية لنظرية الاوربتال الجزيئي :
Symmetry Aspects of Molecular Orbital Theory

7.1 قواعد عامة :

في نظرية آصرة التكافؤ valence bond theory ، كما طورهـــا سلاتر Slater. وبولنك Pauling واخرون ،عدت جميع الاواصـــر ثنائية المركز، اي ان الاصرة تتواجد بين ذرتين . ولم يؤخذ التداخل بين مثل هذه الاواصر الا على شكل فكرة طارئة ، اذ لم ترد طريقة من قبل لتقرير اي الازواج من الذرات تعتبر مرتبطة واي منها غير مرتبطة ، وتجرى عادة الاختيارات التي تساندها المعلومات الكيميائية. بدأت نظرية الاوربيتال الجزيئي ، على الاقل في الاساس ، بفكرة كون جميع الاوربتالات في الجزيئة ممتدة على الجزيئة بصورة كاملة ، وهذا يعني ان الالكترونات التي تشغل هذه الاوربيتالات قد تكون غير متمركزة على الجزيئة .وتفترض النظرية امكانية امتلاك واحد او اكثر من الاوربتالات الجزيئية (*molecular orbitals* MO) قيما كبيرة نوعا ما للدالة الموجية في اجزاء معينة من الجزيئة .اي ان التآصر المتمركز(localized bonding) حالة خاصة تغطيها نظرية الاوربتال الجزيئي بدرجة كافية ، لكن التمركز لم يبن بشكل فرضية بدائية كما في معالجة اصرة التكافؤ.

ولكون نظرية الاوربتال الجزيئي تعالج الاوربتالات التي تكون ، بصورة عامـــة ، منتشرة على كل الجزيئة ، اصبحت دراسات التماثل الجزيئي مفيدة للغاية في هـــذه النظرية ، اذ تجعل من الممكن ايجاد المميزات التماثلية لدوال الاوربتال الجزيئـــي الموجية.وللدوال المعروفة ، يمكن في الغالب الحصول على عدة استنتاجات مفيدة عـــن التآصر بدون اجراء اية حسابات كم حقيقية ، على الاطلاق ، اوبأجراء بعض الحسابات البسيطة جداً .واذا تطلبت الحالة اجراء حسابات دقيقة ، فان المميزات التماثلية للاوربتال الجزيئي تسهل كثيرا من العمل المشتملة عليه هذه الحسابات وذلك ببيان ان عـــدة تكاملات يجب تطابقها مع الصفر.

تقريب *LCAO* :

يعد الاتحاد الخطي للاوربيتالات الذرية (LCAO) التقريب الاكثر شيوعـــاً لاعطاء معلومات صريحة مختصرة عن الاوربيتال الجزيئي .يكتب كل اوربيتال جزيئي في شكل اتحاد خطي للاوربتالات الذرية على الذرات المختلفة .وبالاشارة الى الاوربتال الذري في التسلسل i بالرمز ϕ_i والاوربتال الجزيئي في التسلسل k بالرمز ψ_k . يمكن ان نكتب

$$\psi_k = \sum_i c_{ik} \phi_i \qquad (7.1\text{-}1)$$

تعد ϕ_i's تجمعاً اساساً ، ومن المناسب اختيارها او جعلها معدلة .وتعرف هذه الخاصية المسلم بها بالمعادلة الاتية :

$$\int \phi_i \phi_i \, d\tau = 1 \qquad (7.1\text{-}2)$$

وبأستخدام LCAO-MO's ، يتم تطوير شكل معين للمعادلة الموجية . التـي تسمى بالمعادلة الزمنية secular equation ، بالطريقة الاتية . تكتب المعادلـة الموجية بالشكل الاتي :

$$\mathscr{H}\psi - E\psi = (\mathscr{H} - E)\psi = 0 \qquad (7.1\text{-}3)$$

وبأدخال علاقة LCAO للدالة ψ ، تعطي

$$\sum_i c_i(\mathscr{H} - E)\phi_i = 0 \qquad (7.1\text{-}4)$$

وللتوضيح ، بدون فقدان التعميم ، من السهل استمرار التطوير الموضح لحالة الحدين LCAO-MO ، وهكذا . تأخذ المعادلة 7.1-4 الشكل الاتي :

$$c_1(\mathscr{H} - E)\phi_1 + c_2(\mathscr{H} - E)\phi_2 = 0 \qquad (7.1\text{-}5)$$

تضرب الان المعادلة 7.1-5 بالحد ϕ_1 وتكامل الجهة اليسرى لكل الاحداثيات الفراغية للدوال الموجية :

$$c_1 \int \phi_1(\mathscr{H} - E)\phi_1 \, d\tau + c_2 \int \phi_1(\mathscr{H} - E)\phi_2 \, d\tau = 0 \qquad (7.1\text{-}6)$$

ولتبسيط العلامات ، ندخل التعاريف الآتية :

$$H_{ii} = \int \phi_i \mathscr{H} \phi_i \, d\tau \qquad (7.1\text{-}7)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i \mathscr{H} \phi_j \, d\tau \qquad (7.1\text{-}8)$$

$$S_{ij} = \int \phi_i \phi_j \, d\tau \qquad (7.1\text{-}9)$$

يعطي التكامل H_{ii} طاقة الاوربتال الذري ϕ_i ، وتعطي تكاملات H_{ij} طاقات التداخل بين ازواج الاوربتالات الذرية . ويسمى S_{ij} تكاملات التداخل (overlap integrals) . ولكون الطاقة E عددية

$$\int \phi_i E \phi_j \, d\tau = E \int \phi_i \phi_j \, d\tau = ES_{ij} \qquad (7.1\text{-}10)$$

يمكن الآن كتابة المعادلة (7.1-6) كالآتي :

$$c_1(H_{11} - E) + c_2(H_{12} - ES_{12}) = 0 \qquad (7.1\text{-}11)$$

ويمكن ايضاً ضرب المعادلة (7.1-5) بالحد ϕ_2 وتكامل ، لتؤدي الى :

$$c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - E) = 0 \qquad (7.1\text{-}12)$$

تكوّن هاتان المعادلتان نظاماً متجانساً لمعادلات خطية في c_1 و c_2 ولها الحلول العادية $c_1 = c_2 = 0$. وقد أثبت في نظرية المعادلات الخطية المتجانسة امكان وجود حلول اخرى غيرعادية اذا كّونت مصفوفة معاملات c_1 محددة (determinant) تساوي صفراً (نظرية كرامر . Cramer's theorem) . وهكذا ، نحصل على مايسمى بالمعادلة الزمنية :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1\text{-}13)$$

يمكن الحصول على القيم العددية لكل من H_{ii} و H_{ij} و S_{ij} بالتخمين أو التعيين او الحساب لمستوى معيّن من التقريب ، ومن ثّم تُحل المعادلة الزمنية لقيم E . ويتبع من الحسابات الجبرية للمحددات (انظر الملحق π) ان محددة $n \times n$ تعطي معادلة متعددة الحدود بالطاقة لها الرتبة n . وتعطي المعادلة (7.1-13) ، مثلاً ، المعادلة الرباعية الآتية :

$$(1 - S_{12}^2)E^2 - (H_{11} + H_{22} - 2H_{12}S_{12})E + H_{11}H_{22} - H_{12}^2 = 0 \qquad (7.1\text{-}14)$$

حيث وضعت العلاقات $S_{ij} = S_{ji}$ و $H_{ij} = H_{ji}$. يمكن حل هذه

المعادلة لتعطي جذرين E_1 و E_2 ، ويمكن ان نبين (بواسطة النظرية التذبذبية) أنهما يمثلان الحدود العليا لطاقات حالة الاستقرار وحالات التهيج الاولى .

واذا أُدخلت قيمة E_1 في المعادلتين (7.1-11) و(7.1-12) ، فقد تُحل هذه المعادلات للمعاملات c_{11} و c_{12} وتعطي دالة الاوربتال الجزيئي ψ_1 التي تمتلك الطاقة E_1 . بصورة متشابهة يمكن تعويض E_2 للحصول على معادلتي المعاملات c_{21} و c_{22} لتعطي دالة الاوربتال الجزيئي ψ_2 التي تمتلك الطاقة E_2 .

وباختصار ، فان استعمال قيم التكاملات المختلفة (التي تسمى غالباً عناصر المصفوفة) ، H_{ii} ، H_{ij} ، S_{ij} ، يمكن حساب طاقات الاوربتالات الجزيئية حسب تقريب LCAO-MO بدون معرفة الشكل الواضح من LCAO-MO . وبعد معرفة قيم الطاقة ، يصبح بالامكان ايجاد المعاملات ، c_{ij} ، وهكذا ، يتم الحصول على العلاقات الواضحة من LCAO-MO

تقريب هوكيل *The Hückel Approximation*

تعّد طريقة LCAO-MO نفسها التي شرحت في أعلاه تقريباً . ومع ذلك . اذا لم تجر تقريبات أبعد ، فانه يمكن ان يكون حساب التكاملات (7.1-7) ، (7.1-8) و(7.1-9) مستهلكاًللوقت . وتجرى ، عادة ، بعض التبسيطات والتقريبات الأبعد ، ويسمى اقوى هذه التقريبات ، على شكل مجموعة ، تقريب هوكيل ولغرضنا هنا ، يعّد ذلك تقريباً خاماً كافيا نسبياً وله الفائدة ليسمح لنا باجراء معالجات تطبق فيها مناقشات التماثل خلال جميع المراحل ، وحتى للنتائج العددية ، بدون الوقوع في المسائل الجبرية والحسابات التي تحتاج الى حاسبات الكترونية .

ينبغي التأكيد على نقطتين : اولاهما ، تكون مناقشات التماثل نفسها دقيقة وقد تعمل بصورة متساوية في الحسابات مهما كانت درجة دقة الحاسبة التي يمكن عملها . وثانياً ، يعّد تقريب هوكيل تقريباً ناجحاً يعطي نتائج مفيدة لجميع اشكاله غير المنقحة .

يفترض تقريب هوكيل ان تكون جميع قيم $S_{ij} = 0$ وجميع قيم $H_{ij} = 0$ مالم تكون الاوربتالات في التسلسل i و j على ذرات متجاورة . يعني جميع قيم $S_{ij} = 0$ انه يتم الحصول على عوامل التعديل للاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية بسهولة ، اذا كان

$$\psi_i = N_i \sum_j a_{ij} \phi_j$$

ونحتاج الى :

$$\int \psi_i \psi_i \, d\tau = 1$$

ونحصل على

$$\frac{1}{N_i^2} = \int \left(\sum_j a_{ij} \phi_j \right)^2 d\tau$$

$$= \sum_j a_{ij}^2 \int \phi_j \phi_j \, d\tau + \sum_{\substack{j,k \\ (j \neq k)}} a_{ij} a_{ik} \int \phi_j \phi_k \, d\tau$$

يساوي المجموع الثاني صفراً لكون التداخل مفترضاً بأنه صفر . ويساوي المجموع الاول الى $\sum_j a_{ij}^2$ لان ϕ_j مفترض بأنها معدلة وهكذا ، ،

$$\frac{1}{N_i^2} = \sum_j a_{ij}^2$$

او

$$N_i = \frac{1}{\sqrt{\sum_j a_{ij}^2}}$$

وللحالة الخاصة (ليست غيرشائعة) التي تأخذ فيها جميع a_{ij} القيمة $\pm 1, N =$ $1/\sqrt{n}$ اذ تمثل n عدد الاوربتالات الذرية في الاتحاد الخطي .

ينطبق تقريب هوكيل ، في الغالب ، على اوربتالات π للهيدروكاربونات ، وفي هذه الحالة تستعمل الاصطلاحات المختصرة الآتية :

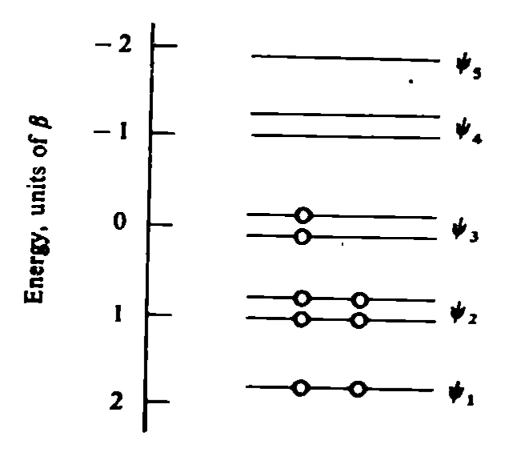
$\alpha = H_{ii}$ ، طاقة الالكترون في اوربتال الكاربون $p\pi$ قبل التداخل مع الاوربتالات الاخرى .

$\beta = H_{ij}$، طاقة التداخل بين اوربتالات الذرات المتجاورة .

يمكن اجراء التبسيط الأبعد لمظهر المعادلات الزمنية اذا اخذت α بشكل طاقة الصفر (اي ان التجمع يساوي صفراً) و β بشكل وحدة الطاقة . ومن الممكن بيان الضرورة في ان تكون β كمية سالبة ، وهكذا ، فان الاوربتال الجزيئي الذي طاقته موجبة بوحدات β يمتلك طاقة مطلقة سالبة . لهذا يكون الالكترون في مثل هـذا الاوربتال اكثر استقراراً من الالكترون في اوربتال $p\pi$ المنعزل .

مخططات مستوى الطاقة(*Energy Level Diagrams*) :

من المفيد في حالات عديدة رسم الطاقات المحسوبة للاوربتالات الجزيئية في مخطط ، كما هو مبين في أدناه . ويكون مقياس الطاقة عمودياً ، ويمثل كل اوربتال بشكل خط افقي قصير يوضع عند موقع يطابق طاقة الاوربتال ، ويستعمل للاوربتالات الثنائية المنحلة خطان متقاربان . ويشار الى اشغال الاوربتالات بالالكترونات بوضع دوائر صغيرة على الخطوط .



قاعدة هوند وقاعدة الاستثناء (*Hund's Rule and the Exclusion Principle*) :

يتبع ترتيب املاء الاوربتالات الجزيئية لحالة استقرار الجزيئة القواعد نفسها كما في حالة املاء الاوربتالات في حالة استقرار الذرة . وهكذا ، يدخل الالكترون في الاوربتال الواطيء غير المملوء ويكون معرضاً للتحديدات الآتية : يشغل الكترونان فقط مستوى واحداً ويكون برمهما متعاكس الاشارة (قاعدة الاستثناء) . وعند وضع الالكترونات في زوج من الاوربتالات المنحلة فانها (كما هومبين للدالة ψ_3 في المخطط) تشغل كل واحد من الاوربتالين المنحلين بصورة منفردة لتعطي برماً كلياً يساوي 1 (قاعدة هوند) .

الخاصية التآصرية للاوربتالات :

من المناسب ، كما لاحظنا بالفعل ، اختيار الصفر لمقياس الطاقة ليكون النظام في الحالة الافتراضية التي لايحدث عندها تداخل بين الاوربتالات الذرية المنعزلة . في الحالة الحقيقية للجزيئة ، تكون بعض الاوربتالات الجزيئية واطئة الطاقة وبعض منها عالية الطاقة ، وفي حالات معينة يأخذ بعض منها الطاقة نفسها كما ان هذه الحالة التي ستؤخذ

طاقتها تساوي صفراً .وتمتلك الاوربتالات الجزيئية التي تكون اكثر استقراراً من الاوربتالات الذرية المنعزلة غير المتداخلة طاقات مطلقة اقل من الصفر وتسمى بالاوربتالات التآصرية (*bonding* orbitals) .وتسمى الاوربتالات الجزيئية التي تمتلك طاقات مطلقة اعلى من الصفر بالاوربتالات مضادة التآصر *antibonding*,orbitals وتسمى اية اوربتالات لها طاقات تساوي .صفراً تماما بالاوربتالات غير التآصرية (nonbonding orbitals) وللمثال المبين في اعلاه ، هناك اوربتالات جزيئية تآصرية قوية ، ψ_1 ، واوربتالات جزيئية ، ψ_2 ، ثنائية منحلة تآصرية اقل قوة ، واوربتالات جزيئية ، ψ_3 ، ثنائية منحلة غير تآصرية ، واوربتالات جزيئية ψ_4 ، ثنائية منحلة مضادة التآصر متوسطة القوة ، واوربتالات جزيئية ، ψ_5 ، غير منحلة مضادة الارتباط قوية.

ولمعرفة كيفية تبسيط تقريب هوكيل لمعالجة المسائل ذات التعقيد المتوسط ، نأخذ بنظر الاعتبار اوربتالات π في النفثالين .

ترقم اوربتالات $p\pi$ العشرة كما هو مبين في الشكل 7.1 ويمكن ان تتحد لتعطي عشرة اوربتالات جزيئية خطية مستقلة من نوع π ، وهكذا ، يمكن كتابة 10×10 محددات زمنية ، كالاتي :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & \cdots & H_{1,10}-ES_{1,10} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E & & & \\ & & H_{33}-E & & \\ & & & \ddots & \\ H_{10,1}-ES_{10,1} & & \cdots & \cdots & H_{10,10}-E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1\text{-}15)$$

ندخل الآن تقريب هوكيل ، باستعمال اشارات α و β ، وهو الاصطلاح في كون طاقة الصفر واستخدام β نفسها بشكل وحدة الطاقة .وللتوضيح ، نحصل على :

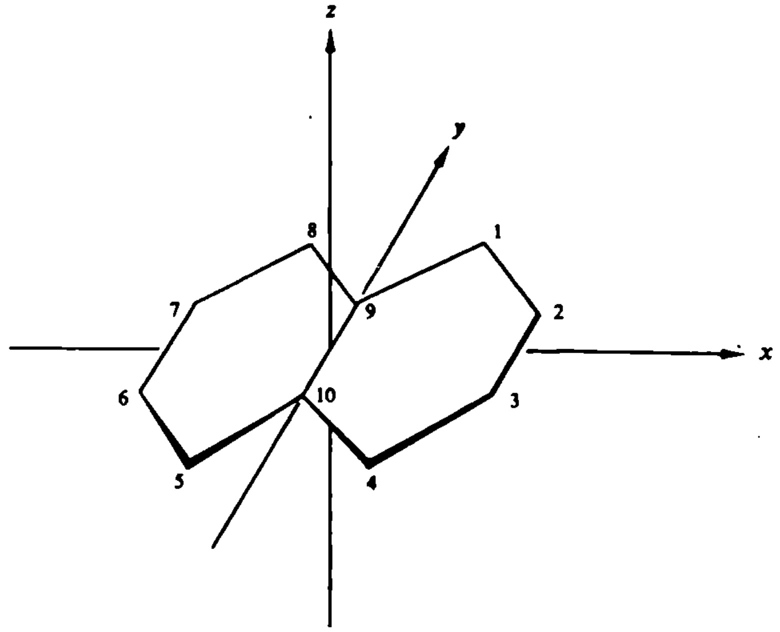
$$H_{11} = H_{22} = H_{33} = \cdots \quad H_{99} = H_{10,10} = \alpha = 0$$

$$S_{ij} = \delta_{ij}$$

بأستثناء $H_{12}, H_{23}, H_{34}, H_{56}, H_{67}, H_{78}, H_{89}, H_{9,10}$

$H_{5,10}, H_{19}, H_{4,10}$،

التي تساوي جميعها β التي تساوي وحدة طاقة واحدة .



الشكل 7-1 الاحداثيات الديكارتية وترقيم الذرات لجزيئة النفثالين .

لذلك تكون المعادلة الزمنية كالآتي :

$$\begin{vmatrix} -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -E & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -E \end{vmatrix} = 0 \qquad (7.1\text{-}16)$$

تعد هذه المعادلة ابسط من المعادلة 7.1-15 وذلك لكون معظم الحدود في المعادلة متعددة الحدود من الرتبة العاشرة التي تنتج بسبب توسيع المحددة تساوي الآن صفراً . ومع ذلك ، فان الاساس . والحقيقة المربكة انالمعادلة من الرتبة العاشرة لم تحل لحد الان . ولايمثل ذلك اختباراً سهل التقبل . وبدون استعمال حاسبة الكترونية رقمية digital computer فان العمل يكون طويلاً ومملاً . من المناسب في هذه الحالةوجميع الحالات الاخرى التي تمتلك فيها الجزيئة تماثلاً . يمكن تجزئة المعادلة الزمنية – اي اختزالها الى مجموعة من المعادلات الأصغر – باستخدام المميزات التماثلية بالطريقة الصحيحة . ستوضح الان وتفسر طريقة التجزئة التماثلية .

7.2 التجزئة التماثلية للمعادلات الزمنية :

حتى بالتبسيطات الناتجة من التقريب الشديد مثل تقريب هوكيل ، تشتمل المعادلة الزمنية للاوربتالات الجزيئية المكونة من n من الاوربتالات الذرية ، في الاقل ، على محددة غيرمجزأة من الرتبة n ، كما هو مبين في حالة النفثالين . ومن الواضح امكانية وصف تجزئة مثل هذه المحددات وتهيىء الاعتبارات التماثلية طريقة نظامية ودقيقة لاجراء ذلك .

تشتق المعادلة الزمنية مثل المعادلة 7.1-15 من ترتيب الاوربتالات الذرية المنفردة للتجمع الاساس . وهكذا ، بصورة عامة ، لاتكون جميع H_{ij} و S_{ij} صفراً ، وللتقريب ، قد توضع مساوية صفراً كما في المعادلة 7.1-16 ، ولحد الآن لايوجد سبب اولي معقول لماذا ينبغي على اي من الاصناف الكلية او التجمعات من التكـاملات المشتملة على الاوربتالات الذرية المنفردة ان يختفي بصورة منتظمة .

عوضاً عن كتابة المحددة الزمنية من ترتيب الاوربتالات الذرية $n \times n$ ، يفترض استعمال ترتيب $n \times n$ لعدد n لاوربتالات التجمع الاساس للاتحادات الخطية المعتدلة . الابعد من ذلك – وهذا هو المفتاح – اننا نحتاج الى هذه الاتحادات الخطية للتماثل المتكيف للاتحادات الخطية SALC ، اي ان كل واحد يحتاج الى دالة تكون القاعدة للتمثيل غير المختزل لمجموعة النقطة في الجزيئة . ومن ثم ، كما هو مبين في الفصل الخامس ، فان جميع التكاملات من الانواع :

$$\int \psi_i \psi_j \, d\tau \quad \text{and} \quad \int \psi_i \mathscr{H} \psi_j \, d\tau$$

تساوي صفراً مالم يعد كل من ψ_i و ψ_j الى التمثيل غير المختزل نفسه .

تؤدي الاعتبارات السابقة الى طريقة ذات ثلاث خطوات لوضع معادلة زمنية مجزأة تماثلياً .

1. يستعمل تجمع من الاوربتالات الذرية قاعدة لتمثيل المجموعة ويختزل هذا التمثيل الى مكوناته غير المختزلة .

2. تدمج الاوربتالات الاساس في اتحادات خطية مطابقة لكل واحد من التمثيلات غير المختزلة . وهذه التماثلات المكيفة للاتحادات الخطية يمكن دائماً بناؤها بصورة نظامية باستعمال طريقة عامل الاسقاط التقنية ، المطورة في الفصل السادس .

3 تكتب التماثلات المكيفة للاتحادات الخطية بحيث تحدث جميع التماثلات التي تعود الى التمثيل المعطى سوية في القائمة . تستعمل هذه القائمة لعنونة الصفوف والاعمدة في المحددة الزمنية . يمكن فقط لعناصر المحددة الزمنية التي تقع عند تقاطع الصفوف والاعمدة العائدة للتمثيل غير المختزل نفسه ألا تساوي صفراً ، وتقع هذه العناصر التي لاتساوي صفراً في مجمعات على طول الخط القطري الاساس . ولهذا تكون المحددة الزمنية قد تجزأت .

وللتوضيح المقنع جداً لتأثير التجزأة التماثلية لاختزال العمل الحسابي ، الذي يعد غير عملي كلياً بدون استخدام الحاسبة الالكترونية الرقمية ، الى آخر مباشر باستعمال الورق والقلم ، سنأخذ مرة اخرى جزيئة النفثالين بنظر الاعتبار . لقد بينا في الفقرة 7.1 ان المعادلة الزمنية للاوربتالات الجزيئية من نوع π هي معادلة محددة 10×10 7.1-15 اذا استعمل التجمع من اوربتالات $p\pi$ العشرة مباشرة لبناء LCAO-MO's

تعود جزيئة النفثالين الى مجموعة النقطة D_{2h} . وقد يستعمل تجمع اوربتالات $p\pi$ العشرة اساساً للتمثيل ، Γ_π ، في هذه المجموعة ويمكن تجزئة هذا التمثيل القابل للاختزال الى تمثيلات غير مختزلة ، كالاتي :

$$\Gamma_\pi = 2A_u + 3B_{1u} + 2B_{2g} + 3B_{3g}$$

عندما تتحد اوربتالات $p\pi$ العشرة لتعطي SALC'S ψ_1 ψ_{10} ، التي تكتب بعد ذلك حسب ترتيب انواع تماثلها ، مثل .

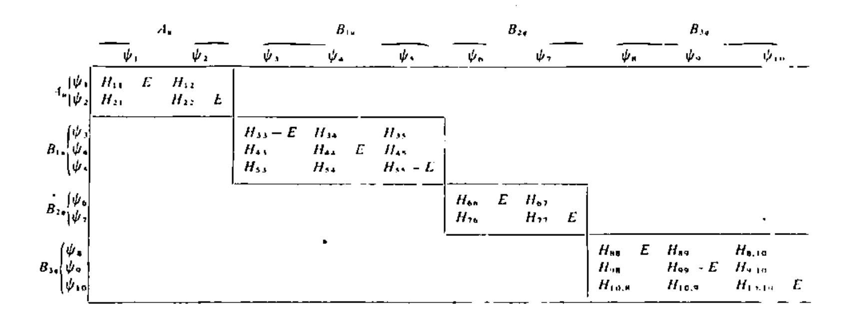
$$\underbrace{\psi_1, \psi_2}_{A_u},\ \underbrace{\psi_3, \psi_4, \psi_5}_{B_{1u}},\ \underbrace{\psi_6, \psi_7}_{B_{2g}},\ \underbrace{\psi_8, \psi_9, \psi_{10}}_{B_{3g}}$$

تستعمل هذه التماثلات المكيفة للاتحادات الخطية لبناء المحددة الزمنية التي تأخذ الشكل المبين في الصفحة 132 . اذ يجب ان تحتوي جميع الفراغات ، غير المحلات القطرية ، على أصفار ، لاسباب تماثلية دقيقة .

يتبع من مميزات المحددات انه اذا وجب ان تأخذ المحددة الكلية قيمة الصفر يجب على كل عامل متجمع بصورة مستقلة ان يساوي صفراً .وهكذا . اختزلت المعادلة المحددة 10×10 الى اثنتين 2×2 واثنتين 3×3 من المعادلات الزمنية .فمثلا ، تعطى طاقات الاوربتالين الجزيئيين ذوي تماثل A_u بالمعادلة الزمنية البسيطة الاتية :

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

نعود فيما بعد (الفقرة 7.5) الى المعادلة الزمنية المجزئة تماثليا لاوربتالات π الجزيئية في النفثالين وحلها بالنسبة للطاقات ، معاملات LCAO-MO ، ونتائج اخرى مفيـــدة .



7.3. الانظمة الحلقية الكاربونية Carbocyclic Systems

نبدأ بأخذ اشهر واهم هذه الانظمة . البنزين . تعود هذه الجزيئة الى مجموعة النقطة D_{6h} . وعند اخذ التجمع من اوربتالات $p\pi$ الستة . واحد على كل ذرة كاربون بشكل الاساس لتمثيل مجموعة D_{6h} . نحصل على النتائج الاتية :

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	0	0	−2	0	0	0	0	−6	2	0

لقد عرفنا محاور C_2' , σ_d بانها تلك التي تمر خلال ذرات كاربون متقابلة ومحاور C_2'' و σ_v بانها تلك التي تنصف الحافات المتقابلة في الشكل السداسي .ويمكن الحصول على الخاصيات المبينة في اعلاه في الحال اذا عرفنا ان المصفوفة تصف تأثير العملية المعينة على التجمع من الاوربتالات الستة لتحصل على اسهام بالنسبة لخطها القطري من كل اوربتال اساس حسب التوضيح الاتي :

صفر اذا ازيح الاوربتال الى موقع مختلف، 1+ اذا تحول الاوربتال الى نفسه، 1− اذا تحول الاوربتال بشكل سالب الى نفسه . وهذا يعني ببساطة . انه انقلب رأسا على عقـــب .

يختزل هذا التمثيل (الفقرة 4.3) كالاتي :

$$\Gamma_\pi = A_{2u} + B_{1g} + E_{1g} + E_{2u}$$

وهكذا . نحتاج الى تكوين اتحادات خطية للاوربتالات الذرية من الانواع المشار اليها . ويمكن اجراء ذلك بأستعمال عوامل الاسقاط لهذه التمثيلات من D_{6h} .وعلى اية حال . من المفيد التقرب الى هذا الاختيار من وجهة نظر اقل مباشرة لاجل التوصل كليا بطريقة اسهل واكثر عموما الى النوع من المسائل الذي تمثله .

وكما اشرنا في الفقرة 6.3 . للحالة $(CH)_3$، تستنتج جميع المميزات التماثلية للاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية التي نبحث عنها بواسطة عمليات المجموعة الثانوية الدورانية احادية المحور C_6.

وعند استعمال التجمع من اوربتالات p الستة بشكل اساس تمثيل المجموعة C_6 ، يتم الحصول على النتائج الاتية :

C_6	E	C_6	C_3	C_2'	C_3^2	C_6^5
A	1	1	1	1	1	1
B	1	-1	1	-1	1	-1
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$
Γ_ϕ	6	0	0	0	0	0

$$\Gamma_\phi = A + B + E_1 + E_2$$

لاحظ اولا ان $\chi(E) = 6$، في حين تساوي الخاصيات الاخرى صفراً .والسبب هو ان العملية E تحول كل ϕ_i الى نفسها ، في حين من الضروري لكل عملية دورانية ان تزيح كل ϕ_i الى موقع مختلف .ومن الواضح ان هذا النوع من النتائج يتم الحصول عليه لاية حلقة ذات عدد n من الاعضاء في المجموعة الدورانية النقية C_n .وثانيا ، لاحظ ان الطريقة الوحيدة لجمع خاصيات التمثيلات غير المختزلة بحيث يتم الحصول على $\chi = 6$ لكل من E و $\chi = 0$ لكل عملية غير E بجمع كل عمود في جدول الخاصية . ومن المميزات الاساس للتمثيلات غير المختزلة للمجاميع الدورانية النقية احادية المحور (انظر : الفقرة 4.5) . تكونهذه الطريقة ميزة عامة لكل مجاميع C_n . وهكذا . توضح النتائج التي حصلنا عليها لجزيئة البنزين القاعدة العامة الاتية :

« في الجزيئة الحلقية $(CH)_n$ ذات التماثل الدوراني C_n ، يوجد دائماً عدد n من اوربتالات π الجزيئية. يعود أحدها الى كل تمثيل غير مختزل في مجموعة C_n ».

ويهيىء نظام $(CH)_3$ الذي شرح في الفقرة 6.3 توضيحاً آخر لهذه القاعدة .

تتوسع تمثيلات A ، B ، E_1 و E_2 في المجموعة الدورانية النقية C_6 لتصبح A_{2u} ، B_{1g} ، E_{1g} و E_{2u} في مجموعة D_{6h} عند اخذ التماثل الكلي لجزيئة البنزين والتماثل اللازم لاوربتالات $p\pi$ المنفردة بنظر الاعتبار . تتضح الفائدة الكبيرة عند العمل مع المجموعة الدورانية النقية ، التي وضحت سابقاً لحالة $(CH)_3$ البسيطة جداً ، لايجاد علاقات الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية لتكوين الاوربتالات الجزيئية ونظراً لان كل واحد من الاتحادات الخطية اللازمة يعود بصورة فريدة الى تمثيل احادي البعد منفرد ، تكون طريقة عامل الاسقاط بسيطة الاستعمال للغاية – بسيطة بحيث يمكن كتابة النتائج بالسرعة التي تمكن الشخص من الكتابة ، وبسيطة عند البحث عنها في جدول الخاصية .

نأخذ الحالات الآتية لتأثير استعمال عامل الاسقاط لاي تمثيل من C_6 الى ϕ_1 . اوربتال $p\pi$ على ذرة الكاربون 1 :

$$\hat{P}\phi_1 = \chi(E)\hat{E}\phi_1 + \chi(C_6)\hat{C}_6\phi_1 + \chi(C_6^2)\hat{C}_6^2\phi_1 + \chi(C_6^3)\hat{C}_6^3\phi_1 + \chi(C_6^4)\hat{C}_6^4\phi_1 + \chi(C_6^5)\hat{C}_6^5\phi_1$$
$$= \chi(E)\phi_1 + \chi(C_6)\phi_2 + \chi(C_6^2)\phi_3 + \chi(C_6^3)\phi_4 + \chi(C_6^4)\phi_5 + \chi(C_6^5)\phi_6$$

يمثل التعبير الجبري الثاني قائمة لستة من ϕ_i . في ترتيب عددي . مضروب كل منها بخاصية احدى العمليات الستة . حسب الترتيب التقليدي E . C_6 ، C_6^2 . . . . C_6^5 ، وينبغي ان يكون ذلك صحيحاً لكل منها ولكل تمثيل . لذلك تكون تجمعات خاصيات المجموعة معاملات للاوربتالات الجزيئية الناتجة عن الاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية . ومن الواضح ان هذه المناقشة شيء عام ينطبق على جميع انظمة $(CH)_n$ الحلقية التي تعود الى مجاميع النقطة D_{nh} . كل منها يمتلك مجموعة ثانوية دورانية نقية احادية المحور . C_n .

ولاجل القوة ، نستمر في استعمال البنزين على سبيل المثال ونكتب معادلات

$$A: \quad \psi_1 = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$
$$B: \quad \psi_2 = \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6$$
$$E_1: \begin{cases} \psi_3 = \phi_1 + \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon\phi_5 + \varepsilon^*\phi_6 \\ \psi_4 = \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 - \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 + \varepsilon\phi_6 \end{cases}$$
$$E_2: \begin{cases} \psi_5 = \phi_1 - \varepsilon^*\phi_2 - \varepsilon\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon^*\phi_5 - \varepsilon\phi_6 \\ \psi_6 = \phi_1 - \varepsilon\phi_2 - \varepsilon^*\phi_3 + \phi_4 - \varepsilon\phi_5 - \varepsilon^*\phi_6 \end{cases}$$

من وجهة النظر العملية يوجد ضرران في هذه الاوربتالات الجزيئية الناتجة مـن الاتحادات الخطية للاوربتالات الجزيئية ، اولهما ، احتواؤها على معاملات تخيلية ، والثاني ، جعلها معدلة الى وحدة واحدة .

وكما هو موضح في الفقرة 6.3 ، يسهل تحويل ازواج SALC's التي تعود الى كل زوج من تمثيلات نوع E الى اتحادات خطية جديدة بأعداد حقيقية كمعاملات بواسطة :

(1) اضافتها ، (2) طرحها وتقسيمها على i . وهكذا باضافة ψ_3 و ψ_4 نحصل على :

$$\psi(E_1a) = 2\phi_1 + (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_3 - 2\phi_4 - (\varepsilon + \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* + \varepsilon)\phi_6$$

التي تختزل الى :

$$\psi(E_1 b) = 2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \varphi_5 + \phi_6$$

يوضح الاتحاد الخطي الثاني $(\psi_3 - \psi_4)/i$ كالآتي :

$$\psi(E_1 b) = [(\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_2 - (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_3 - (\varepsilon - \varepsilon^*)\phi_5 + (\varepsilon^* - \varepsilon)\phi_6]/i$$
$$= -\sqrt{3}\phi_2 - \sqrt{3}\phi_3 + \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6$$

بطريقة مشابهة . وقد تتحد ψ_5 و ψ_6 لتعطيا :

$$\psi(E_2 a) = \psi_5 + \psi_6 = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$
$$\psi(E_2 b) = (\psi_5 - \psi_6)/i = -\sqrt{3}\phi_2 + \sqrt{3}\phi_3 - \sqrt{3}\phi_5 + \sqrt{3}\phi_6$$

نعمل الآن على جعل هذه الدوال الموجية للاوربتال الجزيئي معدلة كما هو مبين في الفقرة 7.1 ، باهمال التداخل . والحصول على العلاقات النهائية الآتية :

$$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi(B) = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_1 a) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

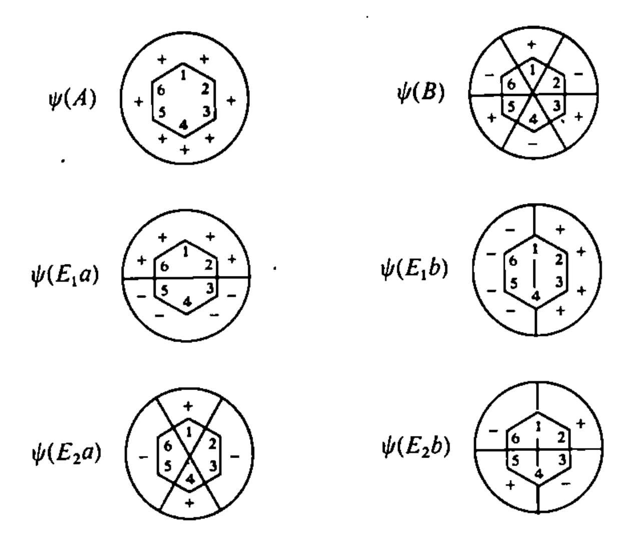
$$\psi(E_1 b) = \tfrac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_2 a) = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi(E_2 b) = \tfrac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

وبالاضافة الى جعلها معدلة ، ينبغي ان تكون الاوربتالات الجزيئية متعامدة فيما بينها . هذا صحيح بالنسبة لتلك المعطاة في اعلاه اذ انه من السهل تحقيقها علماً بانه يتبع من الطريقة المستعملة في بنائها وجوب كونها بهذا الشكل .

ومن المفيد اختبار بعض المخططات التي تبين كيفية تغير الدوال ψ حول الحلقة . وفي حالة البنزين ، باستخدام الاوربتالات التي تم بناؤها في اعلاه ، يمكن عمل الرسوم الآتية :



لاحظ ان الاوربتالات E_1 تمتلك مستوياً عقدياً nodal plane واحداً وتمتلك اوربتالات E_2 اثنين من هذه المستويات .

يمكن الآن حساب طاقات هذه الاوربتالات الجزيئية ، وباستعمال تقريب هوكيل ، كما شرحناه في الفقرة 7.1 للدالة $\psi(A)$ ، نحصل على :

$$E_A = \tfrac{1}{6}(6\alpha + 12\beta) = \alpha + 2\beta$$

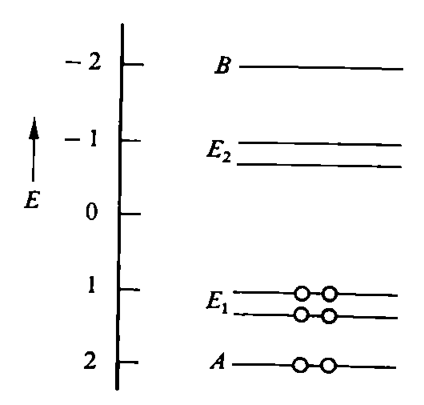
ولدى الاستمرار بالطريقة نفسها ، نجد ان الطاقات الاخرى للاوربتالات الجزيئية الناتجة من الاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية في البنزين هي :

$$E_B = \alpha - 2\beta$$

$$E_{E_1a} = E_{E_1b} = \alpha + \beta$$

$$E_{E_2a} = E_{E_2b} = \alpha - \beta$$

وبأخذ α بكونهاطاقة مقدارها صفرو β وحدة الطاقة ، يمكن التعبيرعن هـــذه النتائج بشكل مخطط مستوى الطاقة الاتي :



الطاقة غير المتمركزة (الريزونانس) Delocalization (Resonance) Energy

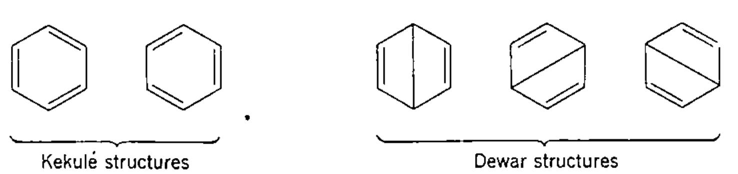
اذا شغل كل من الكترونات π الستة في البنزين اوربتالاً ذريا واحداً من نوع π ولم يحدث تداخل ، فان كلا منها يمتلك طاقة مقدارها . لذلك تكون الطاقة الكلية 6α ، وهي صفر اذا افترضنا ، كما في اعلاه ، ان α هي حد الصفر في مقياس الطاقة . وعلى اية حال ، عند تداخل الاوربتالات الذرية لتعطي الاوربتالات الجزيئية ، تشغل الالكترونات الستة هذه الاوربتالات الجزيئية حسب قاعدة هوند وقاعدة الاستثناء لباولي . ويدخل اول الكترونين في اوربتال A وتشغل الالكترونات الاربعة الباقية اوربتالات E_1 . وتكون الطاقة الكلية للنظام ، كالاتي :

$$E_T = 2(2\beta) + 4(\beta) = 8\beta$$

واذا عرفنا ان β سالبة ، وجدنا ان تآصر π يعمل على استقرار الجزيئة بمقدار 8β . ويعد التعبير عن الطاقات بوحدات β غير مفيد جداً مالم نتمكن من تعيين قيمة β . نعود بعد ذلك الى حساب الطاقة غير المتمركزة للبنزين بوحدات β . ولما كانت هناك امكانية لتعيين الطاقة غير المتمركزة تجريبياً ، سنكون قادرين على حساب β . وليس عملياً اجراء ذلك بواسطة الحسابات .

وبالتحديد ، تعود فرضية الطاقة غير المتمركزة او طاقة الريزونانس الى نظرية آصرة التكافؤ . وقد عرفت سابقا بشكل الفرق بين طاقة اكثر بنية مستقرة من المتشاكلات canonical ، وهو احدى بنيات كيكولا Kekulé ، والطاقة الحقيقية . ونفترض امكانية حساب الطاقة الحقيقية ، حسب نظرية اصرة التكافؤ ، بأخذ الريزونانس بنظر الاعتبار جميع البنيات الممكنة للمتشاكلات . ومن بينها ، خمس فقط اعتبرت

واطئة الطاقة بدرجة كافية لتكون ذات اهمية . وهاتان بنيتان متكافئتان لكيكولا وثلاث بنيات لديوار Dewar



على اية حال ، قد يفترض ان الاختلاف بين طاقة احدى بنيات كيكولا والطاقة الحقيقية المحسوبة من نظرية الاوربتال الجزيئي تكون ايضاً طاقة الريزونانس باستثناء انه ، مع الاحتفاظ بالفرضية الاساسية لنظرية الاوربتال الجزيئي . ستسمى الطاقة غير المتمركزة .

لقد بينا سابقاً ان طاقة النظام ذي الالكترونات الستة في البنزين تساوي 8β ومن هنا يجب حساب ، بوحدات β ، طاقة بنية كيكولا ، اي طاقة الجزيئة الافتراضية سداسي ترايين الحلقي (cyclohexatriene) التي توجد فيها ثلاث اواصر متمركزة (localized) من نوع π . وعند تداخل اوربتالين ذريين من نوع π . مثل ϕ_1 و ϕ_2، لتكوين اصرتين مزكزيتين . يتكون اوربتالان جزيئيان ψ_1 و ψ_2 ولاجل ان تكون هذه الاوربتالات حقيقية . معدلة ومتعامدة . يجب ان تأخذ :

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

ويلاحظ بسهولة ان طاقاتها هي :

$$E_1 = \int \psi_1 \mathscr{H} \psi_1 \, d\tau = \frac{1}{2}\left(\int \phi_1 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_2 \, d\tau + \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_2 \, d\tau\right)$$

$$= \tfrac{1}{2}(2\alpha + 2\beta) = \beta$$

$$E_2 = -\beta$$

ولما كان ψ_1 اوربتالا جزيئياً مستقراً ، فان الكتروني π يشغلانه وتساوي طاقتاهما المتحدة 2β .وهكذا ، يسهم كل زوج من الكترونات π المتمركزة في بنية كيكولا

بطاقة الجزيئة . وجعل طاقة الكترون π الكلية المتمركزة لبنية سداسي ترايين الحلقي 6β . لكن الطاقة الحقيقية هي 8β . لذلك تكون الطاقة غير المتمركزة او طاقة الريزونانس 2β .

تعين الطاقة غير المتمركزة في البنزين . عملياً . بالطريقة الاتيـة .
يمكن ايجاد انثالبي التكوين (enthalpy of formation) الحقيقية للبنزين حسب قياسات كيموحرارية thermochemical .ويمكن حساب طاقـة الجزيئة الافتراضية سداسي ترايين الحلقي بأستخدام طاقات الاصرة $C-H, C-C, C=C$ التي وجدت في جزيئات اخرى مثل الايثان والاثلين . ويكون الفرق بين هذه الطاقات هو القيمة التجريبية للطاقة غير المتمركزة . ومن ثم نحسب $|\beta|$ ؛ لان $2|\beta| =$ « تجريبياً » الطاقة غير المتمركزة .

تعتمد قيمة $|\beta|$ التي تم الحصول عليها للبنزين 18–20 كيلوسعرة لكل مول على اختيار طاقات الاصرة* .وعملياً . يتم الحصول على القيمة نفسهاعند معاملة جزيئات اروماتية اخرى . مثل النفثالين والانثراسين . بالطريقة نفسها . وهي حقيقة تساند الاعتقاد في كون طريقة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية تصح ، في الاقل ، بصورة اولية .

ومن انظمة الكاربونات الحلقية الاخرى من النوع $(CH)_n$ التي تعود الى مجاميع النقطة D_{nh} . التي تعد مفيدة هي تلك التي تساوي فيها n الى 8 ,7 ,5 ,4 ,3 .وفي بعض الحالات ليس من الضروري ان تكون الانظمة الحقيقية ذات تماثل D_{nh} . لكن هناك عادة غرض ما في معاملتها كما لوكانت تعود الى هذا التماثل . اذا كان ذلك بشكل نقطة بداية فقط .وتنطبق المعالجة التي طورت للبنزين *mutatis mutandis*

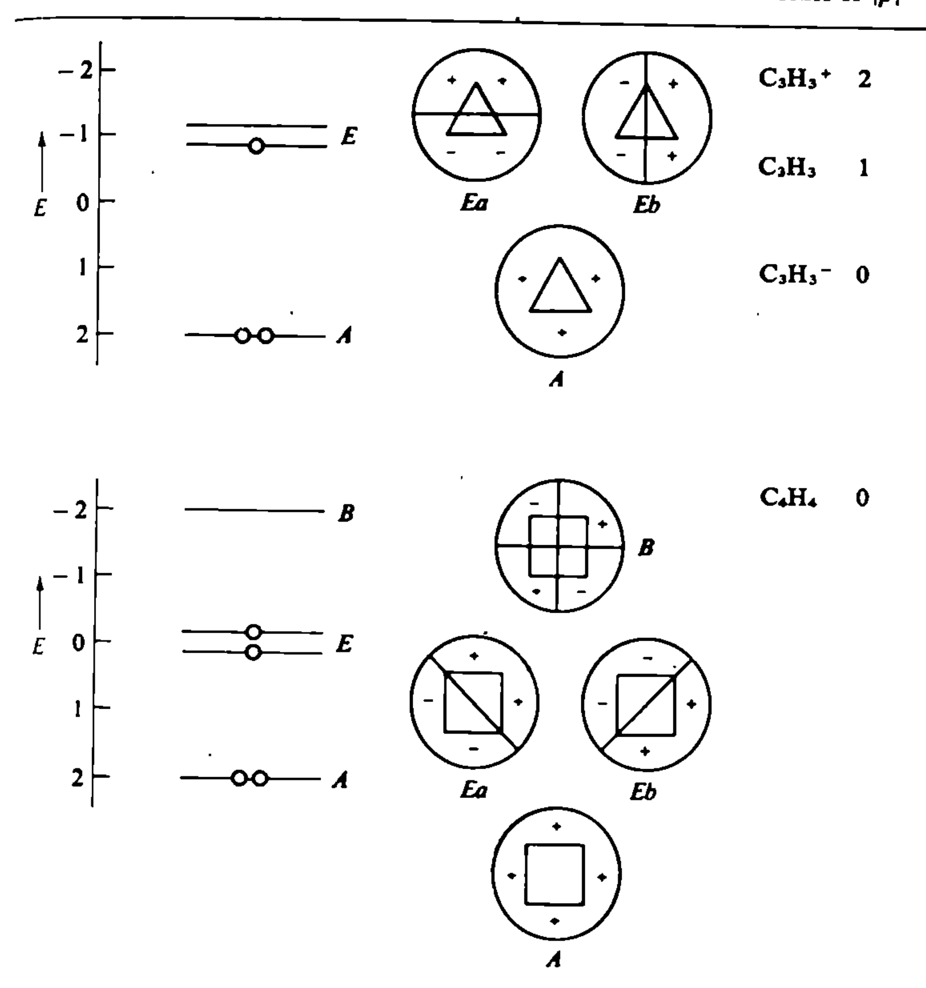
على جميعها والنتائج ملخصة في الجدول 7.1. ويمكن للتلميذ ان يتدرب على تطبيق المعالجة بالتحقق من هذه النتائج .

---

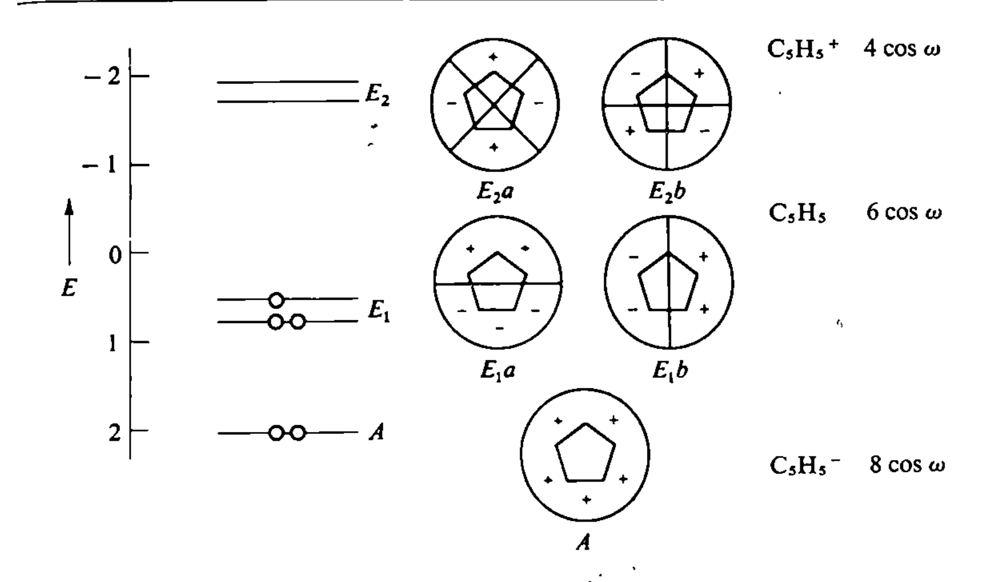
* انظر : الملحق IV لبعض الطرق المهمة التي تأخذ بنظر الاعتبار حساب β

جدول 7.1 ملخص هوكيل لحسابات الاوربتال الجزيئي لأنظمة $(CH)_n$.

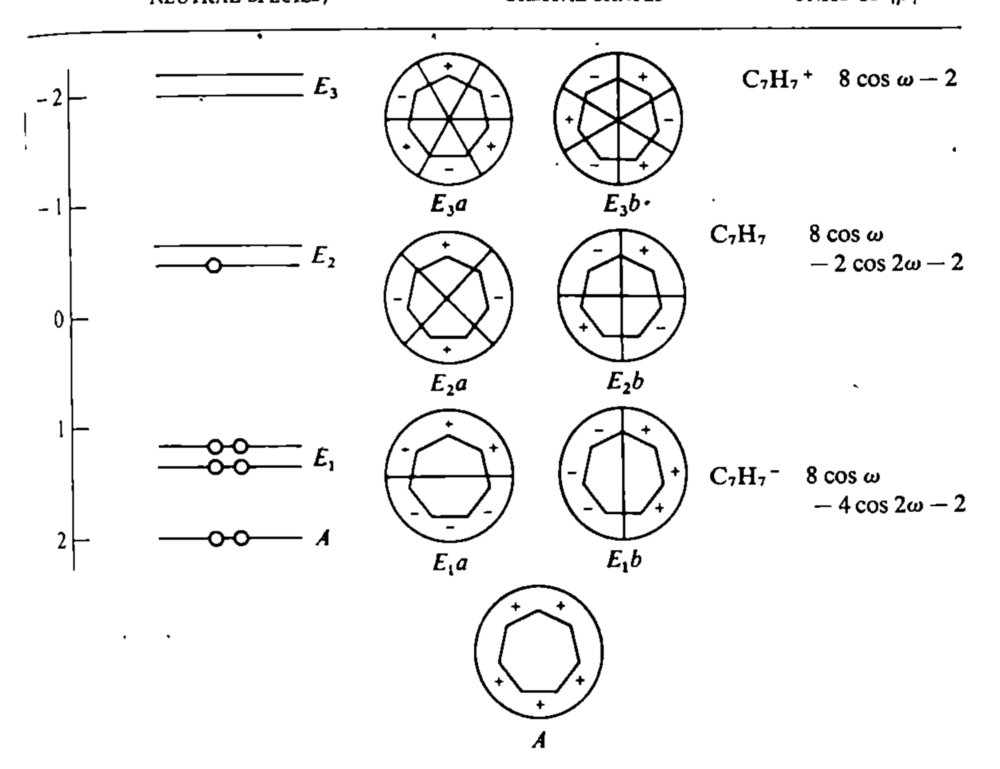
SYSTEM (SYMMETRY)	LCAO-MO EXPRESSIONS	ENERGIES
C_3H_3 (D_{3h}) (Note 1)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$	
		$\alpha - \beta$
	$\psi(Eb) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$	
C_4H_4 (D_{4h}) (Note 2)	$\psi(A) = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$	
		α
	$\psi(Ea) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4)$	
	$\psi(B) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)$	$\alpha - 2\beta$


ENERGY LEVEL DIAGRAM
(POPULATED FOR
NEUTRAL SPECIES)
ORBITAL SHAPES
DELOCALIZATION
ENERGIES,
UNITS OF $|\beta|$
-2
-1
0
1
2
E
A
Ea
Eb
A
$C_3H_3^+$ 2
C_3H_3 1
$C_3H_3^-$ 0
-2
-1
0
1
2
B
E
A
B
Ea
Eb
A
C_4H_4 0

SYSTEM (SYMMETRY)	LCAO-MO EXPRESSIONS	ENERGIES
C_5H_5 (D_{5h}) $\omega = 2\pi/5$ (Note 3)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{5}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(E_1a) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_1 + \phi_2 \cos \omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos \omega)$	$\alpha + (2 \cos \omega)\beta$
	$\psi(E_1b) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_2 \sin \omega + \phi_3 \sin 2\omega - \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin \omega)$	
	$\psi(E_2a) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos \omega + \phi_4 \cos \omega + \phi_5 \cos 2\omega)$	$\alpha + (2 \cos 2\omega)\beta$
	$\psi(E_2b) = \sqrt{\frac{2}{5}}(\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin \omega + \phi_4 \sin \omega - \phi_5 \sin 2\omega)$	
C_6H_6 (D_{6h})	See text	


ENERGY LEVEL DIAGRAM (POPULATED FOR NEUTRAL SPECIES)
ORBITAL SHAPES
DELOCALIZATION ENERGIES, UNITS OF |β|
−2
−1
0
1
2
E
E₂
E₁
A
E₂a
E₂b
E₁a
E₁b
A
C₅H₅⁺ 4 cos ω
C₅H₅ 6 cos ω
C₅H₅⁻ 8 cos ω

SYSTEM (SYMMETRY)	LCAO-MO EXPRESSIONS	ENERGIES
C_7H_7 (D_{7h}) $\omega = 2\pi/7$ (Note 3)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{7}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(E_1a) = \sqrt{\frac{2}{7}}(\phi_1 + \phi_2 \cos\omega + \phi_3 \cos 2\omega + \phi_4 \cos 3\omega + \phi_5 \cos 3\omega + \phi_6 \cos 2\omega + \phi_7 \cos\omega)$	$\alpha + 2\beta \cos\omega$
	$\psi(E_1b) = \sqrt{\frac{2}{7}}(\phi_2 \sin\omega + \phi_3 \sin 2\omega + \phi_4 \sin 3\omega - \phi_5 \sin 3\omega - \phi_6 \sin 2\omega - \phi_7 \sin\omega)$	
	$\psi(E_2a) = \sqrt{\frac{2}{7}}(\phi_1 + \phi_2 \cos 2\omega + \phi_3 \cos 3\omega + \phi_4 \cos\omega + \phi_5 \cos\omega + \phi_6 \cos 3\omega + \phi_7 \cos 2\omega)$	$\alpha + 2\beta \cos 2\omega$
	$\psi(E_2b) = \sqrt{\frac{2}{7}}(\phi_2 \sin 2\omega - \phi_3 \sin 3\omega - \phi_4 \sin\omega + \phi_5 \sin\omega + \phi_6 \sin 3\omega - \phi_7 \sin 2\omega)$	
	$\psi(E_3a) = \sqrt{\frac{2}{7}}(\phi_1 + \phi_2 \cos 3\omega + \phi_3 \cos\omega + \phi_4 \cos 2\omega + \phi_5 \cos 2\omega + \phi_6 \cos\omega + \phi_7 \cos 3\omega)$	$\alpha + 2\beta \cos 3\omega$
	$\psi(E_3b) = \sqrt{\frac{2}{7}}(\phi_2 \sin 3\omega - \phi_3 \sin\omega + \phi_4 \sin 2\omega - \phi_5 \sin 2\omega + \phi_6 \sin\omega - \phi_7 \sin 3\omega)$	

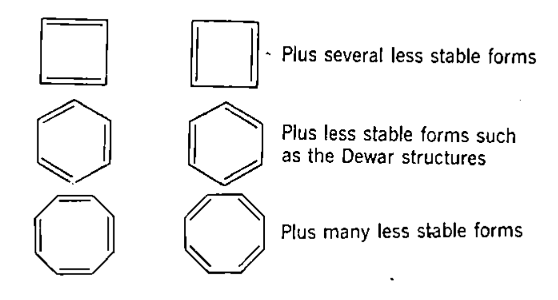

ENERGY LEVEL DIAGRAM
(POPULATED FOR
NEUTRAL SPECIES)
ORBITAL SHAPES
DELOCALIZATION
ENERGIES,
UNITS OF $|\beta|$
-2
-1
0
1
2
E_3
E_2
E_1
A
E_3a
E_3b
E_2a
E_2b
E_1a
E_1b
A
$C_7H_7^+$ $8 \cos \omega - 2$
C_7H_7 $8 \cos \omega - 2 \cos 2\omega - 2$
$C_7H_7^-$ $8 \cos \omega - 4 \cos 2\omega - 2$

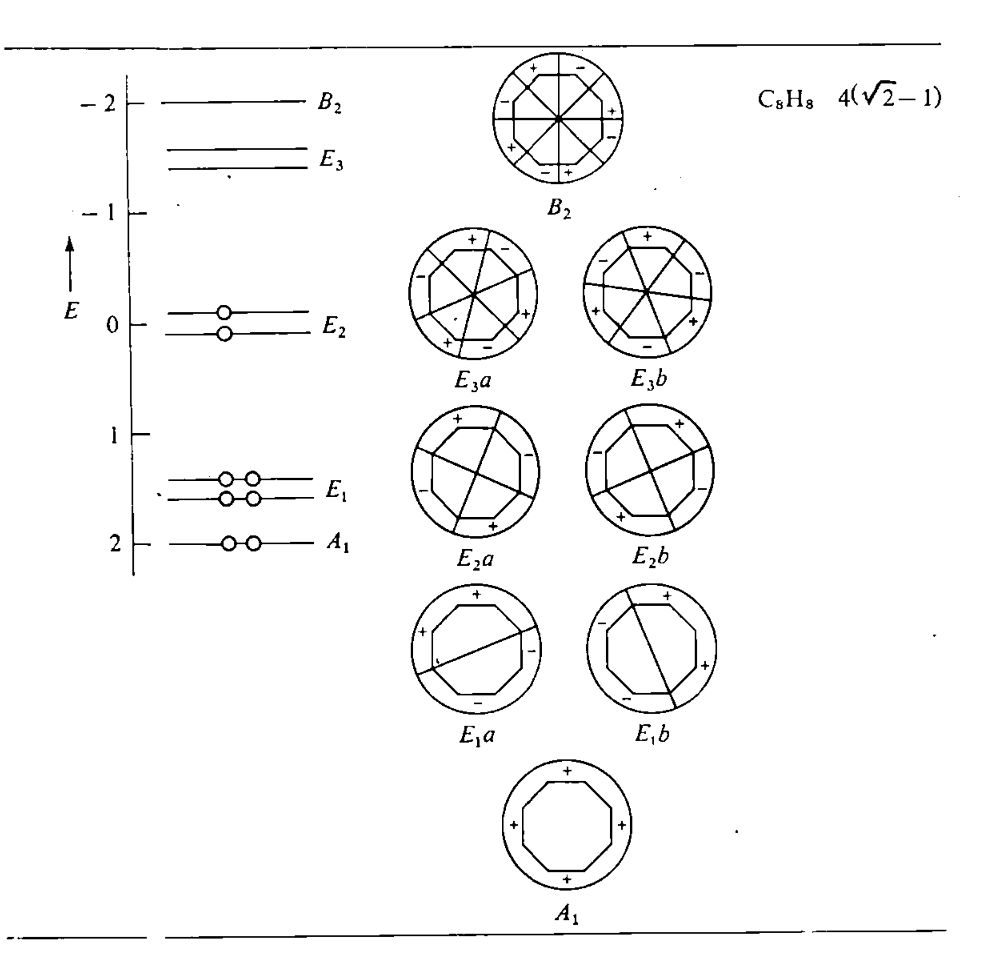
SYSTEM (SYMMETRY)	LCAO-MO EXPRESSIONS	ENERGIES
C_8H_8 (D_{8h}) (Note 4)	$\psi(A) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + \phi_7 + \phi_8)$	$\alpha + 2\beta$
	$\psi(B) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 - \phi_8)$	$\alpha - 2\beta$
	$\psi(E_1a) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{2}\phi_1 + \phi_2 - \phi_4 - \sqrt{2}\phi_5 - \phi_6 + \phi_8)$ $\psi(E_1b) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_2 + \sqrt{2}\phi_3 + \phi_4 - \phi_6 - \sqrt{2}\phi_7 - \phi_8)$	$\alpha + \sqrt{2}\beta$
	$\psi(E_2a) = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_7)$ $\psi(E_2b) = \frac{1}{2}(\phi_2 - \phi_4 + \phi_6 - \phi_8)$	α
	$\psi(E_3a) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\sqrt{2}\phi_1 - \phi_2 + \phi_4 - \sqrt{2}\phi_5 + \phi_6 - \phi_8)$ $\psi(E_3b) = \frac{1}{\sqrt{8}}(\phi_2 - \sqrt{2}\phi_3 + \phi_4 - \phi_6 + \sqrt{2}\phi_7 - \phi_8)$	$\alpha - \sqrt{2}\beta$

قاعدة $4n + 2$:

من النتائج التي حصلنا عليها للأنظمة C_4H_4, C_6H_6 و C_8H_8 ، يمكن استنتاج قاعدة ، اكتشفها اولاً هوكيل والآن هي معروفة بصورة شائعة ، تهتم باروماتية الانظمة المستوية والكاربونية الحلقية من نوع $(CH)_n$.

وبحسب نظرية آصرة التكافؤ ، يتوقع لأي نظام يكون فيه عدد ذرات الكاربون زوجياً ان يمتلك استقراراً ريزونانسياً بسبب وجود متشاكلات من النوع الموضح في أدناه للأعضاء الثلاثة الاولى من السلسلة المتشابهة :





1 ـ لشرح انظمة C_3H_3 انظر المصدر

R. Breslow, *Angew. Chem.*, Intern. Ed. (Engl) 7, 565 (1968).

2 ـ يعدّ نظام C_4H_4 شبه مستقر وبأوطأ طاقة في شكل المستطيل (D_{2h}) . انظر المصدر

P. Reeves, T. Devon, and R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5890 (1969).

3 ـ في الحصول على النتائج من النظامين C_5H_5 و C_7H_7 استعملت العلاقة الآتية

$$\sum_{k=0}^{n-1} \cos^2 \frac{k2\pi}{n} = \sum_{k=0}^{n-1} \sin^2 \frac{k2\pi}{n} = \frac{n}{2}$$

مع علاقات اخرى . المتطابقات المثلثية الاكثر شيوعاً . ومع انه يمكن الحصول على طاقات الاوربتالات الثنائية المنحلة باستخدام العلاقات المعطاة في اعلاه لهذه الاوربتالات والطريقة التي شرحت للبنزين ، تصادف المعادلات الجبرية المربكة . وهناك طريقة ابسط تشتمل على بعض من نظرية الكم (لم تعالج في هذا الكتاب) . انظر المصدر

H. Eyring, J. walter and G. E. Kimball, Quantum Chemistry, John Wiley, 1944, pp. 254 – 255.

يُعرف ثماني ترايين الحلقي . C_8H_8 . بأنه غيرمستووغيرارروماتي . ويوصف بصورة مناسبةبشكل رباعي اوليفين متقارن لكنه غير اروماتي . وتعّد معالجة الاوربتال الجزيئي للمستوي الافتراضي $((CH)_8)$ ذات اهمية ، لكن . بالنسبة للأسئلة عن انعدام استقرارهذا الترتيب للجزيئة الحرة . اضافة الى امكانية استقراره بتكوين الايونين السالبين $C_8H_8^-$ و $C_8H_8^{2-}$. وهناك اثبات يؤكد ان الايون الثنائي السالب يأخذ البنية المستوية مع ترتيب الغلاف المغلق . انظر المصدر :

M. J. S. Dewar, A. Harget and E. Haselbach, J. Am. Chem. Soc., 91, 7521 (1969)

والمصادر الموجودة هناك .

ولما كان حساب طاقة الريزونانس للبنزين حسب طريقة آصرة التكافؤ تبين ان الجزء الاكبر منها يعود الى الريزونانس بين بنيتي كيكيولا المبينتين . لذلك يفترض ان مشابهها يمتلك طاقات استقرار ريزونانسية ذات اهمية . وتكون مثل هذه الاستنتاجات في تغاير مع الحقيقة التجريبية . على اية حال . مادام ثماني ترايين الحلقي يظهر غير مستقر جداً ليكون له اي وجود دائمي . لذلك فانه يوجد بشكل رباعي الاولفين غير المستوي وغير القادر على امتلاك استقرار ريزونانسي من النوع الذي أخذ بنظر الاعتبار .

تهيء نظرية الاوربتال الجزيئي للاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية البسيطة توضيحاً مباشراً وطبيعياً للحقائق . وقد يلاحظ ان مخططات مستوى الطاقة للجزيئات C_4H_4 و C_6H_6 و C_8H_8 لها الترتيب العام نفسه للمستويات ، وبخاصة ، التوزيع التماثلي للتآصر القوي ، مستوى A غير المنحل ومضاد التماثل القوى ، مستوى B غير المنحل مع تجمع من مستويات E بينهما . ويمكن بيان امكانية تطوير مثل هذا النموذج دائماً في أنظمة C_nH_n زوجية الاعضاء . والآن ، لأجل الوصول الى الترتيب المغلق (الترتيب الذي تكون جميع الكتروناته مزدوجة) من النوع العام $(\psi_{E_x})^4|(\psi_A)^2(\psi_{E_1})^4$ من الضروري ملء منتوى A غير المنحل الواطيء ومن ثم الاملاء الكلي للزوج الاول x

من المستويات المنحلة الواقعة فوقه ، ويحتاج ذلك الى عدد $4x + 2$ من الالكترونات لذلك اذا حصل فقط للانظمة التي تكون فيها n ، التي تمثل كل من الالكترونات π وحجم حلقة $C_n H_n$ عدد يمكن التعبيرعنه بشكل $4x + 2$ $(x = 1, 2, 3, \ldots)$ امكن الحصول على الترتيب المغلق . واعداد n التي تهيىء هذه المتطلبات هي $6, 10, 14, \ldots$ وللاعداد الصحيحة الزوجية الاخرى ، خاصة $4, 8, 12, \ldots,$ يتواجد دائماً ترتيب الكتروني من النوع $(\psi_A)^2(\psi_{E_1})^4 \cdots (\psi_{E_x})^2$

وتكون الانظمة ذات الالكترونات $4n$ (مثل C_4H_4 and C_8H_8 ، التي تأخذ تماثل D_{nh} مثل الانظمة المستوية ثنائية الجذر diradicals ، اكثر استقراراً مع ترتيب متعاقب من الآواصر الاحادية والثنائية . وهكذا ، يتضح ان C_4H_4 جزيئة مستطيلة فعالة مع أصرتين قصيرتين (ثنائية) وآصرتين طويلتين(احادية) ، في حين من المؤكد ان C_8H_8. يحتوي على أربع آواصر احادية واربع مزدوجة . بسبب توتر الزاوية وتنافرات $H \cdots H$ يكون الشكل المستوي لجزيئة C_8H_8 حوالي 17 كيلو سعرة لكل مول اقل استقراراً من شكل القارب* . وحتى $C_{16}H_{16}$ تبين انه متعدد الاوليفين بدلاً من نظام اروماتي ، في حين يظهر $C_{18}H_{18}$ وبعض انظمة $C_n H_n$ ذات الحلقات الكبيرة اثباتات فيزيائية للخاصية الاروماتية *

7.4 الحالات الاكثر عموماً لتآصر π الناتج من LCAO-MO

رباعي مثلين بيوتان الحلقي *Tetramethylenecyclobutane*

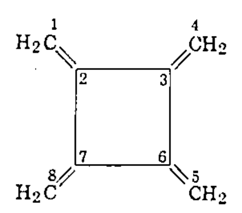
تعطي هذه الجزيئة توضيحاً مفيداً وحقيقياً للقوة الافتراضية في نظرية الاوربتال الجزيئي البسيطة لهوكيل ، كذلك تعمل مثالاً اولياً جيداً عن كيفية تطبيق طرق التماثل في الحالات الاكثر عموماً . لقد افترض** في سنة 1952 ان الجزيئة تمتلك 30 كيلو سعرة لكل مول من الطاقة غير المتمركزة ، وفي سنة 1962 حضرت واتضح انها مستقرة*** وقد يفترض ان الجزيئة مستوية وسنتبنى نسق الترقيم المبين في أدناه .

---

* انظر المصدر الآتي للاطلاع الاوسع

* M. J. S. Dewar, A. Harget, and E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7521 (1969).
* For an extensive review of annulenes, see F. Sondheimer, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **297A**, 173 (1967).

** J. D. Roberts, A. Streitwieser, Jr., and C. M. Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4579 (1952)
*** G. W. Griffin and L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3398 (1962).



تعود الجزيئة الى مجموعة النقطة D_{4h} . وباستعمال التجمع من اوربتالات $p\pi$ الثمانية للكاربون بشكل اساس . ويمكن ان نحصل على التمثيل المختزل الذي يحتوي على التمثيلات غير المختزلة التي يجب ان تعود اليها اوربتالات π الجزيئية .

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_π	8	0	0	0	−4	0	0	−8	0	4

$$\Gamma_\pi = 2A_{2u} + 2B_{1u} + 2E_g$$

هناك مظهر مهم جداً لهذه الوضعية يمكن الاستفادة منه . يلاحظ ان ترتيب ذرات الكاربون. المرقمة 1 و4و5و8. لمجاميع المثلين الاربعة تمتلك تماثل D_{4h} بحد ذاتها ، والترتيب من ذرات الكاربون الاربع في الحلقة ،2 و و6و7. تكون بحد ذاتها ايضاً تجمعاً يمتلك تماثل D_{4h} . والأبعد من ذلك . لاتكون الذرات في التجمع الواحد متكافئة تماثلياً لاي من الذرات الاخرى . ولاتتبادل اي من الذرات الخارجية مع اي من الذرات الداخلية بأية عملية تماثلية . وهكذا . يمكن استعمال كل واحد من هذه التجمعات بصورة منفصلة قاعدة لتمثيل المجموعة . واذا أُجري ذلك حصلنا من كل تجمع على التمثيل ، Γ'_π . الذي يختزل كالآتي :

$$\Gamma'_\pi = A_{2u} + B_{1u} + E_g$$

يعني ذلك انه اذا كتبنا العلاقة للاوربتال الجزيئي A_2u بشكل اتحاد للاوربتالات الثمانية جميعها . كالآتي :

$$\psi_{A_{2u}} = N(a_1\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7 + a_8\phi_8)$$

يمكن فصلها الى مكونين . يتكون الاول من اوربيتالات التجمع الداخلي ويتكون الآخر من اوربيتالات التجمع الخارجي فقط :

$$\psi_{A_{2u}} = N(a_2\phi_2 + a_3\phi_3 + a_6\phi_6 + a_7\phi_7) + N(a_1\phi_1 + a_4\phi_4 + a_5\phi_5 + a_8\phi_8)$$

التجمع الداخلي　　　　التجمع الخارجي

ولما كانت عمليات التماثل لاتتمكن من استبدال اوربيتالات التجمعين ، وجب ان تمتلك كل من التجمعات الثانوية في علاقة الاوربيتال الجزيئي A_{2u} تماثل A_{2u} ايضاً . وهكذا ، لبناء اوربيتال ذي تماثل A_{2u} للجزيئة الكلية ، يمكن اولاً بناء اوربيتالات جزئية من الاوربيتالات الذرية في كل من التجمعات الثانوية ومن ثمّ دمجها في اوربيتال جزيئي كامل . وينطبق الشرح المشابه على الاوربيتالات الجزيئية لاي تماثل .

والمشكلة التي تظهر في الحال تكمن في دمج الاوربيتالات الاربعة الخارجية في اتحادات خطية تمتلك تماثل A_{2u} ، B_{1u} ، و E_g وكذلك دمج الاوربيتالات الداخلية الاربعة في اتحادات خطية تمتلك هذه التماثلات نفسها . وكما في حالة حلقات الكاربونات الحلقية ، يمكن تبسيط هذه العملية باستعمال مجموعة C_4 الدورانية عوضاً عن D_{4h} لان الاول يمكن ان يميز بين الاوربيتالات. اي انه ، اذا تم بناء اوربيتال ذي تماثل A في مجموعة C_4 ، فانه يأخذ اوتوماتيكيا تماثل A_{2u} في مجموعة D_{4h} بسبب التماثل الضروري لاوربيتالات $p\pi$ نفسها ، وبالتحديد ، الخاصية مضادة التماثل بالنسبة للانعكاس في المستوي الجزيئي . ومن هذه الاعتبارات ، تحدث عملية البناء الصحيح للاتحادات الخطية في التجمعات الثانوية تماماً كما في حالة انظمة الكاربونات الحلقية . وتعدّ خاصيات التمثيلات ، ببساطة ، المعاملات الصحيحة للاوربيتالات الذرية . وتحصل لاوربيتالات E بعض المعاملات التخيلية ، لكنه يمكن حذفها بأخذ الاتحادات الخطية المناسبة ، وهكذا ، يمكن ان نكتب بالبحث المباشر في جدول الخاصية لمجموعة C_4 ، المعادلات الآتية :

$$\psi_{A^i} = \tfrac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$
$$\psi_{A^o} = \tfrac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$
$$\psi_{B^i} = \tfrac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$
$$\psi_{B^o} = \tfrac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$

$$\psi_{Ea^i} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_6)$$

$$\psi_{Eb^i} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_3 - \phi_7)$$

$$\psi_{Ea}^{o} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_5)$$

$$\psi_{Eb}^{o} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_8)$$

حيث استعملت الارقام العلوية i و o لتشير الى ان الاتحاد قد تكوّن من الاوربيتـالات الداخلية او الخارجية .

نتمكن الان من حل المعادلة الزمنية بأستخدام هذه الاوربيتالات الجزيئية ذات التماثل الصحيح والحصول على طاقات الاوربيتال الجزيئي . وهكذا ، توجد لاوربيتالات A المعادلة الآتية :

$$\begin{vmatrix} H_{A^iA^i} - E & H_{A^iA^o} \\ H_{A^oA^i} & H_{A^oA^o} - E \end{vmatrix} = 0$$

ومن السهل تقويم عناصر هذه المحددة باستخدام تقريب هوكيل :

مجموعة معادلات – ب

$$H_{A^iA^i} = \int \psi_{A^i} \mathscr{H} \psi_{A^i}\, d\tau = \frac{1}{4} \int (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) \mathscr{H} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{4}\Big(\int \phi_2 \mathscr{H} \phi_2\, d\tau + \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_3\, d\tau$$

$$+ \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_6\, d\tau + \cdots + \int \phi_7 \mathscr{H} \phi_7\, d\tau\Big)$$

$$= \tfrac{1}{4}(\alpha + \beta + 0 + \cdots + \alpha)$$

$$= \tfrac{1}{4}(4\alpha + 8\beta) = \alpha + 2\beta$$

$$H_{A^oA^o} = \int \psi_{A^o} \mathscr{H} \psi_{A^o}\, d\tau = \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \mathscr{H} (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)\, d\tau$$

$$= \tfrac{1}{4}(4\alpha) = \alpha$$

$$H_{A^iA^o} = H_{A^oA^i} = \int \psi_{A^o} \mathscr{H} \psi_{A^i}\, d\tau$$

$$= \frac{1}{4} \int (\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) \mathscr{H} (\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)\, d\tau$$

$$= \tfrac{1}{4}(4\beta) = \beta$$

وكالسابق ، من المناسب اختيار α بشكل طاقة الصفر واعتبار β بانها وحدة الطاقة. لذلك ، تأخذ المعادلة الزمنية لاوربيتالات A الشكل الآتي :

$$\begin{vmatrix} 2 - E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

التي توسع الى معادلة رباعية وتحل :

$$E^2 - 2E - 1 = 0, \qquad E_A = (1 + \sqrt{2}), (1 - \sqrt{2})$$

وباتباع طريقة مشابهة للاوربيتالات ذات تماثل B . نحصل على :

$$\begin{vmatrix} H_{B^iB^i} - E & H_{B^iB^o} \\ H_{B^oB^i} & H_{B^oB^o} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -2 - E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

والحلول هي

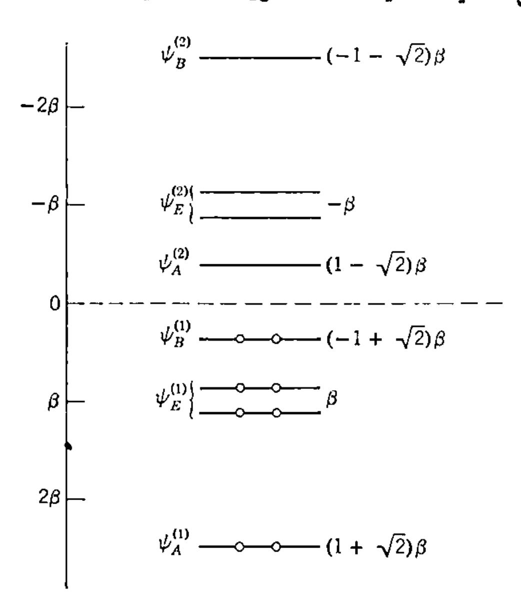
$$E_B = (\sqrt{2} - 1) \quad \text{and} \quad (-\sqrt{2} - 1)$$

نحصل لاوربيتالات E على محددتين ثنائيتي البعد . تشتمل اولاهما على اوربيتالات Ea وتشتمل الثانية على اوربيتالات Eb .
ومن الضروري حل واحدة منهما فقط . وبأختيار المحددة Ea ، نحصل على

$$\begin{vmatrix} H_{E^iE^i} - E & H_{E^iE^o} \\ H_{E^oE^i} & H_{E^oE^o} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -E & 1 \\ 1 & -E \end{vmatrix} = 0$$

التي لها الجذور $E_E = \pm 1$

واذا ادركنا ان β الحقيقية سالبة . امكن استعمال هذه النتائج لبناء مخطط مستوى الطاقة الآتي . حيث أضيفت الالكترونات الثمانية الى الاوربيتالات الاربعة الواطئة :



يمكن ان يلاحظ ان المستويات مرتبة بحيث تكون جميع المستويات التآصرية (المستويات ذات الطاقات اقل من صفر) مملوءة ، ويجب على جميع الالكترونات ان يكون برمها مزدوجاً .

ويمكن حساب الطاقة غير المتمركزة بسهولة ، . ويكون الترتيب الاكثر استقـــراراً للمزدوجات الالكترونية الاربع في الاواصر الثنائية المتمركزة ، بدون شك ، هو الترتيب المعنون (a) في ادناه ، وتحتوي جميع الترتيبات الاخرى ، مثل (b) او (c) على اقل من اربع اواصر قصيرة ثنائية قوية . ويمكن بسهولة ملاحظة ان طاقة هذا الترتيـــب $\alpha =$

صفر ، هي 8β ، من استخدام المناقشة في الفقرة 7.3 للبنزين في بنية كيكيولا تكون الطاقة الكلية للالكترونات الثمانية التي تشغل الاوربيتالات الجزيئية ، كما هـــو مبين في مخطط مستوى الطاقة ، كالآتي :

$$[2(1+\sqrt{2})+4(1)+2(\sqrt{2}-1)]\beta = 9.656\beta$$

لذلك تكون الطاقة غير المتمركزة او طاقة الريزونانس 1.66β ، وهي تساوي تقريبـــاً 33 كيلوسعرة لكل مول ، بأخذ $|\beta| = 20$ كيلوسعرة لكل مول .

نعود اخيراً ، الى مهمة ايجاد العلاقات الحقيقية للاوربيتالات الجزيئية المشغولـــة لغرض امكان حساب مميزات توزيع حالة الاستقرار الالكترونية بشكل رتب آصرة π . فمثلاً ، لاتكون $\psi_A{}^{(1)}$ ، التي تمتلك الطاقة $(1+\sqrt{2})\beta$ ، ψ_{A^i} ، التي تمتلك الطاقة 2β ، ولاتكون ψ_{A^o} ، التي تمتلك طاقة مقدارها صفر ، لكنها اتحاد خطي من كلتيهما ، وتنحصر المسألة في ايجاد معاملات المزج المناسبة . وكما هـــو مبين سابقاً ، نجري ذلك بالعودة الى المعادلات الآتية التي تنتج منها المعادلات الزمنية . ونحصـــل للاوربيتالات ذات تماثل A على :

$$c_i(H_{A^iA^i}-E)+c_oH_{A^iA^o}=0=c_i(2-E)+c_o$$

and

$$c_iH_{A^iA^o}+c_o(H_{A^oA^o}-E)=0=c_i-c_oE$$

قد تستعمل اي من هاتين المعادلتين للتعبير عن نسبة c_i الى c_o ، مثل

$$c_i/c_o = -1/(2-E)$$

or

$$c_i/c_o = E$$

للقيم الصحيحة من E ، يجب ان تعطي هاتين المعادلتين النسبة نفسها . اذا ادخلنـــا طاقة $\psi_A{}^{(1)}, (1+\sqrt{2}),$ ، حصلنا على

$$c_i/c_o = -1/(2-1-\sqrt{2}) = -1/(1-\sqrt{2}) = 1/0.414 = 2.414$$
$$c_i/c_o = 1+\sqrt{2} = 2.414$$

وهما في الحقيقة متساويتان كما يجب ان تكونا . وعند دمج هذه العلاقة مع شرط المعدلة الآتي : $c_i^2 + c_o^2 = 1$

يمكن الحصول على القيم الحقيقية لـكل من c_i و c_o :

$$c_o = 0.382, \quad \text{and} \quad c_i = 0.924$$

لذلك تكون العلاقة النهائية لدالة الاوربيتال الجزيئي $\psi_A^{(1)}$ ، كالآتي :

$$\begin{aligned}\psi_A^{(1)} &= c_i\psi_{A^i} + c_o\psi_{A^o}\\ &= (0.924)(\tfrac{1}{2})(\phi_2+\phi_3+\phi_6+\phi_7)\\ &\quad + (0.382)(\tfrac{1}{2})(\phi_1+\phi_4+\phi_5+\phi_8)\\ &= 0.191(\phi_1+\phi_4+\phi_5+\phi_8) + 0.462(\phi_2+\phi_3+\phi_6+\phi_7)\end{aligned}$$

وبالاستمرار بالطريقة نفسها ، نحصل على العلاقات الآتية للاوربيتالات الجزيئية المشغولة الاخرى :

$$\begin{aligned}\psi_B^{(1)} &= 0.462(\phi_1-\phi_4+\phi_5-\phi_8)\\ &\quad + 0.191(\phi_2-\phi_3+\phi_6-\phi_7)\\ \psi_{Ea}^{(1)} &= 0.500(\phi_1+\phi_2-\phi_5-\phi_6)\\ \psi_{Eb}^{(1)} &= 0.500(\phi_3+\phi_4-\phi_7-\phi_8)\end{aligned}$$

من امثلة استعمالات الاوربتالات الجزيئية الناتجة من الاتحادات الخطية للاوربيتالات الذرية ، لنحسب رتب الاصرة في جزيئة رباعي مثلين بيوتان الحلقي (tetramethylenecyclobutane) تعرف رتبة الاصرة بين ذرتين بانها مجموع نواتج معاملات الاوربتالات الذرية للذرتين في كل من الاوربتالات الجزيئية المشغولة ، اذ يقيم كل ناتج حسب عدد الالكترونات التي تشغل الاوربتال الجزيئي . وهكذا ، يوجد لاحدى الاواصر المتكافئة في الحلقة ، مثل الآصرة بين C_2 و C_3 :

$$\begin{aligned}\psi_A^{(1)}&: \quad 2\times(0.462)(0.462) &&= 0.428\\ \psi_B^{(1)}&: \quad 2\times(0.191)(-0.191) &&= -0.074\\ \psi_{Ea}^{(1)}&: \quad 2\times(0.500)(0) &&= 0.000\\ \psi_{Eb}^{(1)}&: \quad 2\times(0.500)(0) &&= 0.000\\ & && \overline{0.354}\end{aligned}$$

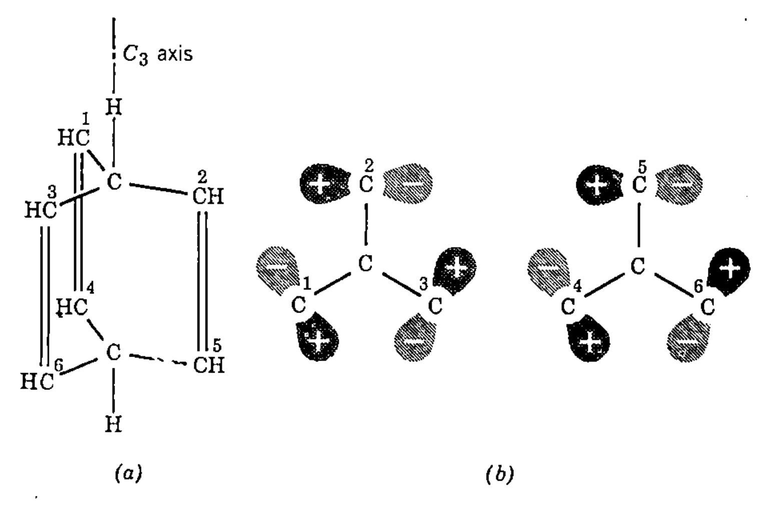
ولاحدى اواصر ايكسو (exo) . مثل الآصرة بين C_1 و C_2 :

$$
\begin{aligned}
\psi_A^{(1)}&: \quad 2 \times (0.191)(0.462) = 0.176 \\
\psi_B^{(1)}&: \quad 2 \times (0.462)(0.191) = 0.176 \\
\psi_{Ea}^{(1)}&: \quad 2 \times (0.500)(0.500) = 0.500 \\
\psi_{Eb}^{(1)}&: \quad 2 \times (0)(0) \qquad\quad = \underline{0.000} \\
& \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 0.852
\end{aligned}
$$

يمكن من هذه الاعداد ملاحظة ان الكترونات π متمركزة بقوة اكثر في اواصر ايكسو مما في اواصر الحلقة .

ثماني ترايين ثنائي الحلقة *Bicyclooctatriene*

لقد ذكرت البنية المفترضة لهذا المركب ، اولاً ، في سنة 1960.* وهي مبينة في الشكل (7.2a) . يعود هذا المركب الى مجموعة النقطة D_{3h} وقد وصفت معالجة LCAO-MO له ، لكن ليس بالتفصيل الذي سيبين هنا .



الشكل 7.2 (a) البنية الجزيئية وعدد ذرات الكاربون للمركب ثماني ترايين ثنائي الحلقة (b) مخطط يبين ترتيب اوربتالات $p\pi$ $(\phi_i\text{'s})$ المستعملة في معالجة الاوربتال الجزيئي ص٢٤٤

---

* H. E. Zimmerman and R. M. Paufler, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1514 (1960).
C. F. Wilcox, Jr., S. Winstein, and W. G. McMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5450 (1960).

يبين الشكل (7.2b) تجمعاً مرقماً لاوربتالات $p\pi$ الذرية الستة التي ستستخدم لبناء اوربتالات π الجزيئية .وبأستخدام هذه الاوربتالات الذرية قاعدة لتمثيل مجموعة D_{3h} ، نحصل على النتائج الاتية :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	0	0	0	-2

$$\Gamma_\pi = A_2' + A_1'' + E' + E''$$

ينبغي ان يلاحظ ان اوربتالات $p\pi$ جميعها في هده الجزيئة تكون اعضاء لتجمع واحد متكافيء ؛ وهناك عملية تماثلية تستبدل اي اثنان منها . وهكذا ، يجب ان نأخذ بنظر الاعتبار جميع الاوربتالات الستة لعمل الاوربتالات الجزيئية ذات التماثلات المناسبة ، وفي الحقيقة ، من المستحيل عمل اوربتالات ذات تماثل صحيح باستخدام اقل من الاوربتالات الذرية الستة كلياً . نبين الان كيف يمكن عمل ذلك بسهولة .

نلاحظ اولاً ان لجميع انواع اوربتالات A (في D_{3h}) المميزات التماثلية نفسها بالنسبة للدورانات المكونة للمجموعة الثانوية C_3 ؛ كذلك ، للاوربتالين E' و E'' المميزات نفسها بالنسبةلهذه الدورانات . وهكذا ، يمكن استعمال مجموعة C_3 لوضع بعض الاتحادات الخطية التي تكون صحيحة الى هذا المدى . ولما كانت هذه الدورانات حول محور C_3 لاتستبدل أياً من الاوربتالات ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 مع اوربتالات التجمع ϕ_4, ϕ_5, ϕ_6 يمكن ، مؤقتاً ، معالجة التجمعين بصورة منفصلة . لذلك ، نكتب اولاً الاتحادات الخطية المطابقة لتمثيلات A و E في مجموعة C_3 . وكما هو مبين في الفقرة (7.3) لمثل هذه الانظمة الحلقية ، تعد الخاصيات معاملات صحيحة ، وهكذا ، يمكن ان نكتب ، بالبحث في جدول الخاصية لمجموعة C_3 ، المعادلات الآتية :

$$A: \ \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \qquad \text{and} \qquad \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

$$E: \begin{Bmatrix} \phi_1 + \varepsilon\phi_2 + \varepsilon^*\phi_3 \\ \phi_1 + \varepsilon^*\phi_2 + \varepsilon\phi_3 \end{Bmatrix} \quad \text{and} \quad \begin{Bmatrix} \phi_4 + \varepsilon\phi_5 + \varepsilon^*\phi_6 \\ \phi_4 + \varepsilon^*\phi_5 + \varepsilon\phi_6 \end{Bmatrix}$$

مرة اخرى ، باستعمال الطريقة الموضحة في الفقرة (7.3) ، نأخذ الاتحادات الخطية للعلاقات في اعلاه لاوربتالات E بحيث تهيء معاملات حقيقية ، ونحصل على

$$E: \begin{Bmatrix} 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 \\ \phi_2 - \phi_3 \end{Bmatrix} \quad \text{and} \quad \begin{Bmatrix} 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 \\ \phi_5 - \phi_6 \end{Bmatrix}$$

ولانهتم بجعل هذه العلاقات معدلة لانها لاتمثل بعد دوال موجيـــة حقيقيـــة .

نعود الان الى جدول الخاصية لمجموعة D_{3h} ونلاحظ وجوب تحول اوربتال A_2' الى نفسه بالانعكاس خلال مستو تماثلي افقي . ويكون تأثيرعملية التماثل هذه فـــي الاوربتالات الذرية المنفردة ، كالآتي :

$$\begin{array}{ll} \sigma_h(\phi_1) \to \phi_4 & \sigma_h(\phi_4) \to \phi_1 \\ \sigma_h(\phi_2) \to \phi_5 & \sigma_h(\phi_5) \to \phi_2 \\ \sigma_h(\phi_3) \to \phi_6 & \sigma_h(\phi_6) \to \phi_3 \end{array}$$

وهكذا يجب دمج المجموعين اللذين يمتلكهما تماثل A بالنسبة للدورانات ثلاثية المرة الى واحد يتحول الى نفسه بالانعكاس خلال σ_h ، بالاستفادة من استعمال المميزات التحولية ، في اعلاه ، للاوربتالات الذرية المنفردة . ومن الواضح ان النتيجة الصحيحة يجب ان تكون كالآتي :

$$\psi_{A'} = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$

يمكن ان يلاحظ من جدول الخاصية ان الاوربتال A_1' قد يأخذ ايضا المميزات التماثلية نفسها مثل الاوربتالات التي بنيت لحد الان في هذا الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية وعلى اية حال ، تختلف اوربتالات A_1' و A_2' في سلوكها عند الدوران حول المحـــور ثنائي المرة اوعند الانعكاس في σ_v . ويعد التماثل الملازم لاوربتالات p هو المسؤول عن حقيقة ان نوع الاوربتال اللازم هو A_2' وليس A_1' بدون اعطاء الاهتمام الصريح لذلك ويمكن بسهولة اثبات احتياج اوربتال A_2' . اذا حدث الانعكاس خلال σ_v الذي يمر خلال ذرات الكاربون 1 و 4 ، تتحول الاوربتالات الذريـــة كالآتـــي :

$$\begin{array}{ll} \sigma_v(\phi_1) \to -\phi_1 & \sigma_v(\phi_4) \to -\phi_4 \\ \sigma_v(\phi_2) \to -\phi_3 & \sigma_v(\phi_5) \to -\phi_6 \\ \sigma_v(\phi_3) \to -\phi_2 & \sigma_v(\phi_6) \to -\phi_5 \end{array}$$

ولهذا

$$\begin{aligned} \sigma_v(\psi_{A'}) &= \sigma_v(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ &= (-\phi_1 - \phi_3 - \phi_2 - \phi_4 - \phi_6 - \phi_5) \\ &= -(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \\ &= -\psi_{A'} \end{aligned}$$

وهكذا كما ذكرنا ، يمثل هذا الاوربتال A_2' .ويكون ثابت التعديل الصحيح في تقريب هوكيل $1/\sqrt{6}$.

ومن الواضح ان اوربتال A''_1 ، الذي يجب ان يغير الاشارة بالانعكاس خلال σ_h وخلال σ_v ايضا ، يمتلك الشكل الآتي :

$$\psi_{A''_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

بصورة مشابهة تكون خاصيات التمثيلات E' و E'' تحت σ_h هي 2 و -2 ، على التوالي ، يعني ذلك تحول كل عضو من الزوج E' الى نفسه بالانعكاس خلال σ_h في حين يتحول كل عضو من تجمع E'' الى نفسه لكن باشارة سالبة عند الانعكاس في σ_h وتحقق هذه الاحتياجات بدمج العلاقات ، المبينة في اعلاه ، التي تمتلك التماثل E بالنسبة للدورانات ثلاثية المرة ، كالاتي :

$$\psi_{E'a} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6$$
$$\psi_{E'b} = \phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6$$
$$\psi_{E''a} = 2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6$$
$$\psi_{E''b} = \phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6$$

والان بتجميع كل النتائج المبينه في اعلاه وجعل كل واحدة منها معدلة ، نكتب القائمة النهائية الاتية للاوربتالات الجزيئية الناتجة من الاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية لثماني ترايين ثنائي الحلقة : (bicyclooctatriene)

$$\psi_{A'_2} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{A''_1} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'a} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E'b} = \tfrac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$\psi_{E''a} = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$\psi_{E''b} = \tfrac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)$$

نأخذ الان طاقات هذه الاوربتالات بنظر الاعتبار . اذا حسبنا هذه الطاقات باستخدام تقريب هوكيل ، نكون بذلك قد وضعنا جميع تكاملات الريزونانس ، غير

$H_{14} = H_{41}$, $H_{25} = H_{52}$, and $H_{36} = H_{63}$ ، مساوية لصفر . ومن ثم نحصل عـــلى النتائج الآتية :

الطاقة	الاوربيتال	الطاقة	الاوربتال
$\alpha+\beta$	A_2'	$\alpha-\beta$	A_1''
$\alpha+\beta$	E'	$\alpha-\beta$	E''

وفي هذا التقريب ، يكون اوربتال A_1'' منحلاً بالصدفة مع اوربتالات E'' واوربيتال A_2' منحلاً بالصدفة مع اوربتالات E' .

ولتطبيق تقريب هوكيل في هذه الحالة ، تكون العملية الكلية لاستخدام معالجـــة الاوربتال الجزيئي عديمة الفائدة ، لاننا سنحصل على الجواب نفسه الذي نحصل عليه بافتراض احتواء الجزيئة على ثلاث اواصر مزدوجة منعزلة. ويمكن ان تعد كل آصـــرة مزدوجة ناتجة من تكوين اوربتالين جزيئيين ثنائي المركز يمتلك احدهما الطاقة $\alpha + \beta$ (تـآصري) والثاني يمتلك الطاقة $\alpha - \beta$ (مضاد الارتباط) . لذلك ، نجد في تقريب هوكيل ان ثماني ترايين ثنائي الحلقة لايمتلك طاقة استقرار ريزونانسية .

اما فائدة معالجة الاوربتال الجزيئي فانها تنحصر في سهولة توسيعها لتأخذ بنظـــر الاعتبار التداخل بين الاواصر المزدوجة ولاجراء ذلك ، من المعروف ان طاقة التداخل بين اوربتالين مثل ϕ_1 و ϕ_2 ، التكامل $\int \phi_1 \mathscr{H} \phi_2 \, d\tau$ ، لاتساوي صفراً تماماً لكنها تأخذ بعض القيمة المحدودة ، مثل β' . كذلك هناك قيمة محدودة للتكاملات مثل $\int \phi_1 \mathscr{H} \phi_5 \, d\tau$ ، التي سنسميها β'' . واذا اعدنا خساب ، الطاقات بشمول هذه الكميات ، فاننا سنحصل على نتائج مختلفة نوعاً ما . وهكـــذا ، نحصل للدالة $\psi_{A_1''}$ على :

$$
\begin{aligned}
E_{A_1''} &= \frac{1}{6} \int (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \\
&\quad \times \mathscr{H}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6) \, d\tau \\
&= \frac{1}{6}\Big(\int \phi_1 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_2 \, d\tau + \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_3 \, d\tau - \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_4 \, d\tau \\
&\qquad - \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_5 \, d\tau - \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_6 \, d\tau + \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \cdots\Big) \\
&= \tfrac{1}{6}(\alpha + \beta' + \beta' - \beta - \beta'' - \beta'' + \beta' + \cdots) \\
&= \alpha - \beta + 2\beta' - 2\beta''
\end{aligned}
$$

وبصورة متشابهة نحصل للدالة $\psi_{E''b}$ على :

$$E_{E''b} = \frac{1}{4}\int (\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)\mathscr{H}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_5 + \phi_6)\, d\tau$$

$$= \frac{1}{4}\left(\int \phi_2 \mathscr{H} \phi_2\, d\tau - \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_3\, d\tau - \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_5\, d\tau + \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_6\, d\tau - \int \phi_3 \mathscr{H} \phi_2\, d\tau + \cdots\right)$$

$$= \tfrac{1}{4}(\alpha - \beta' - \beta + \beta'' - \beta' + \cdots)$$

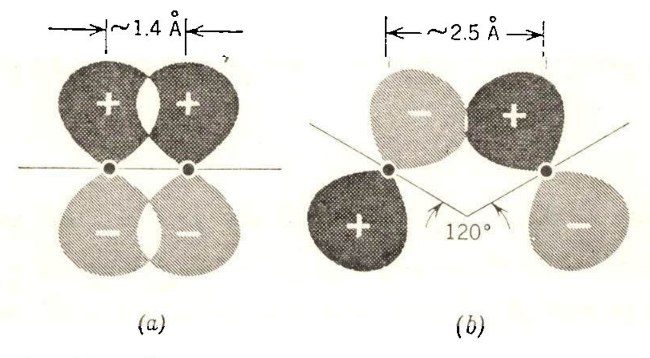
$$= \alpha - \beta - \beta' + \beta''$$

وهكذا ، عندما يسمح لهذه التداخلات الاضافية . نجد ان الانحلالات بالصدفة تزال . وبالطريقة نفسها نجد ان طاقات اوربتالات A_2' و E . كالاتـــــي :

$$E_{A_2'} = \alpha + \beta + 2\beta' + 2\beta''$$

$$E_{E'} = \alpha + \beta - \beta' - \beta''$$

لنلاحظ الآن ما تأثير هذا السماح للتداخل بين الاواصر المزدوجة في طاقة الريزونانس المحسوبة .



شكل 7.3 (a) الترتيب النسبي لاوربتالات $p\pi$ على ذرات الكاربون المتاصرة المتجاورة في ثماني ترايين ثنائي الحلقة (b) الترتيب النسبي لاوربتالات $p\pi$ على ذرتي كاربون غير متجاورتين في ثماني ثنائي الحلقة .

تكون الكمية β سالبة حقيقة لانها تقيس التداخل بين اوربتالات $p\pi$ المتجاورة المرتبة (الشكل 7.3a) بحيث تعطي تداخل التآصر . يقيس التكامل β' التداخل بين اوربتالات p المرتبة كما هو مبين في الشكل 7.3b)، ويمكن أن نبين ان هذا التداخل

مضاد للتآصر بحيث تكون β' موجبة وكذلك يجب أن تكون اصغر ، بالسعة المطلقة ، من β لان الاوربتالات ذات الأهمية منفصلة بدرجة اكبر وتداخلها اقل . ويمكن تعيين النسبة $-\beta'/\beta$ تقريبياً باستخدام تكاملات التداخل : وهي $0.1\sim$ تقريباً . كذلك بواسطة تكاملات التداخل ، يمكن بيان ان β'' ماتزال أصغر وسنهمنها كلياً في الحاضر . بتذكر هذه الاعتبارات ، يمكن رسم مخطط مستوى الطاقة الآتي ، الذي تؤخذ فيه ، كالعادة ، α بشكل طاقة الصفر .

A_1''	$-\beta + 2\beta' \approx -1.2\beta$
E''	$-\beta - \beta' \approx -0.9\beta$
A_2'	$\beta + 2\beta' \approx 0.8\beta$
E'	$\beta - \beta' \approx 1.1\beta$

(المحور: $-\beta$ ، 0 ، β)

تعطى طاقة الالكترونات الستة التي تشغل هذه الاوربتالات ، كما هومبين ، بالعلاقة الاتية :

$$4(\beta - \beta') + 2(\beta + 2\beta') = 6\beta$$

يتم الحصول على الجواب نفسه حتى عند تطبيق علاقات كاملة باستعمال β''. وهكـــذا ، يكون الاستنتاج كالاتي : مع أن التداخل بين الاواصر المزدوجة يسبب ازاحات معينة لمستويات الطاقة ، لاتنتج عن ذلك زيادة ما في استقرار الجزيئة . وتبقى الطاقة غير المتمركزة مساوية صفراً .

7.5 مثال محلول : النفثالين

لتلخص وتوضيح طرق نظرية الاوربتال الجزيئي كما تم تطويرها لحد الآن ، ينبغي أخذ مثال متقن بدرجة كافية ليكون عاماً ، ومع ذلك فهو يحل في المجال غير المتضمن حسابات عددية ، شيئاً مفيداً . وتكون جزيئة النفثالين مناسبة لهذا الغرض ، ونبين هنا تلخيصاً لحساب الاوربتال الجزيئي حسب تقريب هوكيل . اضافة لذلك تهيء جزيئـة

النفثالين طريقة جيدة لادخال بعض الافكار الاساسية التي تهم الاطياف الالكترونية للجزيئات العضوية غير المشبعة ، بضمنها فرضية تداخل التوزيع . وستؤخذ هذه المسائل بنظر الاعتبار في الفقرة التالية . وينبغي على القارىء الذي تعلم المادة في الفقرات 7.1 الى 7.4 الا يصعب عليه التحقق من جميع النتائج المعطاة في هذه الفقرة ، وهذا بدوره يهيىء الاساس للفقرة 7.6 .

كما ذكرنا سابقاً ، تعود جزيئة النفثالين الى مجموعة النقطة D_{2h} . وقد بينا في الشكل 7.1 التجمع من المحاور الاحداثية ونسق ترقيم الذرات . تكون اوربتالات $p\pi$ ، $\phi_1, \phi_2, \ldots, \phi_{10}$ ، ثلاثة تجمعات ثانوية ، تكون اعضاء كل منها مكافئة تماثلياً بعضها للبعض الآخر دون اعضاء التجمعات الاخرى . هذه التجمعات والتمثيلات غير المختزلة التي تكون قواعدها ، كالآتي :

Set 1: $\phi_1, \phi_4, \phi_5, \phi_8$. $A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$

Set 2: $\phi_2, \phi_3, \phi_6, \phi_7$. $A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$

Set 3: ϕ_9, ϕ_{10}. B_{1u}, B_{3g}

وهكذا ، يوجد اوربتالان جزئيان من نوع A_u واثنان من B_{2g} وثلاثة من B_{1u} وثلاثة من B_{3g} . ومن بناء SALC's المطابقة لهذه التمثيلات ، تختزل مسألة حل معادلة المحددة 10×10 الميؤوس منها تقريباً ، الى مهمة سهلة العمل لحل معادلتين رباعيتين ومعادلتين مكعبتين . وقد وضحنا ذلك سابقاً في الفقرة 7.2 .

قد تستعمل عوامل الاسقاط للحصول على SALC's ، وتعد الطريقة مباشرة لشمولها على تمثيلات احادية البعد فقط . فمثلاً

$$\begin{aligned}
\hat{P}^{B_{2g}}\phi_2 &\approx (1)\hat{E}\phi_2 + (-1)\hat{C}_2^z\phi_2 + (1)C_2^y\phi_2 + (-1)\hat{C}_2^x\phi_2 + (1)\hat{\imath}\phi_2 \\
&\quad + (-1)\hat{\sigma}^{xy}\phi_2 + (1)\hat{\sigma}^{xz}\phi_2 + (-1)\hat{\sigma}^{yz}\phi_2 \\
&= \phi_2 - \phi_6 - \phi_7 + \phi_3 - \phi_6 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_7 \\
&\approx \phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7 \\
&\approx \tfrac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)
\end{aligned}$$

ويكون التجمع الكامل من SALC's (الذي يمثل حل التمرين 6.1) كالآتي :

$$A_u: \quad \psi_1 = \tfrac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8)$$
$$\psi_2 = \tfrac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$
$$B_{1u}: \quad \psi_3 = \tfrac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8)$$
$$\psi_4 = \tfrac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7)$$
$$\psi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 + \phi_{10})$$
$$B_{2g}: \quad \psi_6 = \tfrac{1}{2}(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8)$$
$$\psi_7 = \tfrac{1}{2}(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$$
$$B_{3g}: \quad \psi_8 = \tfrac{1}{2}(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8)$$
$$\psi_9 = \tfrac{1}{2}(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7)$$
$$\psi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_9 - \phi_{10})$$

بعد ذلك يمكن وضع المعادلات الزمنية الآتية :

$$A_u: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{1u}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha + \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha + \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{2g}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

$$B_{3g}: \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & \sqrt{2}\beta \\ \beta & \alpha - \beta - E & 0 \\ \sqrt{2}\beta & 0 & \alpha - \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

ويمكن توسيع هذه المحددات الى معادلات متعددة الحدود (مع قياس الطاقات بوحدات β والاشارة الى α بشكل طاقة الصفر) :

$$A_u: \quad E^2 + E - 1 = 0; \quad E = \frac{-1 \pm \sqrt{5}}{2} = -1.618, \ +0.618$$

$$B_{1u}: \quad (E - 1)(E^2 - E - 3) = 0; \quad E = 1$$

$$E = \frac{1 \pm \sqrt{13}}{2} = 2.303; \ -1.303$$

$$B_{2g}: \quad E^2 - E - 1 = 0; \quad E = \frac{1 \pm \sqrt{5}}{2} = 1.618, \ -0.618$$

$$B_{3g}: \quad (E+1)(E^2 + E - 3) = 0; \quad E = -1$$

$$E = \frac{-1 \pm \sqrt{13}}{2} = -2.303, \ 1.303$$

تؤدي هذه النتائج الى مخطط مستوى الطاقة المبين في الشكل 7.4 .وتعطـى الطاقة غير المتمركزة بوحدات β كالآتي :

$$2(2.303 + 1.618 + 1.303 + 1.000 + 0.618) - 10 = 3.684$$

ويمكن بعد ذلك دمج التماثلات المكيفة للاتحادات الخطية SALC's ψ_1 الى ψ_{10} لتعطي الاوربتالات الجزيئية . ولاوربتالات A_u الجزيئية ، تكون المعادلات الآنية التي تنتج منها المعادلة الزمنية كالآتي :

$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$
$$c_1\beta + c_2(\alpha - \beta - E) = 0$$

وعند أخذ α بشكل طاقة الصفر و β وحدة الطاقة ، نحصل على العلاقة الآتية للنسبة c_1/c_2

$$c_1/c_2 = 1/E = 1 + E$$

لاوربتال A_u ذي الطاقة $0.618, \psi_{A_u}^{(1)}$ ، نحصل على $c_1/c_2 = 1.618$ ويحتاج التعديل ان يكون $c_1^2 + c_2^2 = 1$ ويحل المعادلة بالنسبة لكل من c_1 و c_2 ، نحصل على : $c_1 = 0.850$ و $c_2 = 0.526$ وهكذا ، يمكن كتابة اوربتال A_u الجزيئي كالآتي :

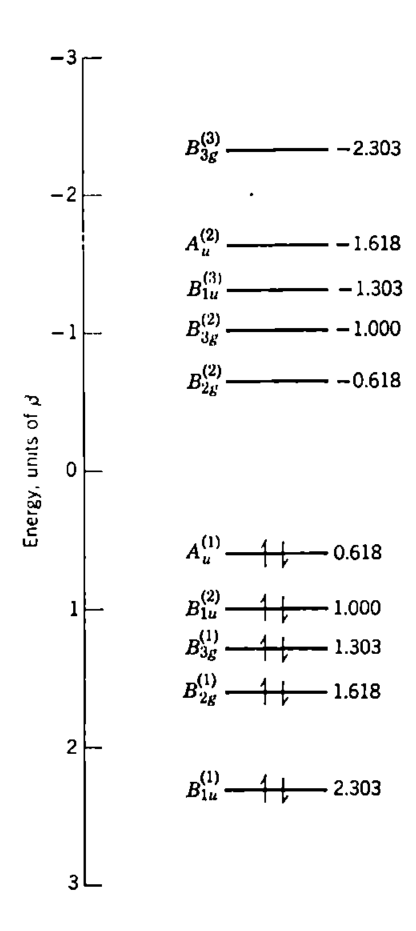
$$\psi_{A_u}^{(1)} = 0.850\psi_1 + 0.526\psi_2$$
$$= 0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$$

وعند الاستمرار بالطريقة نفسها لجميع الاوربتالات الجزيئية في النفثالين ، نحصل على النتائج المبينة في الجدول 7.2 ويستطيع التلميذ أن يختبر فهمه لهذه الطريقة بالتحقق من بعض هذه النتائج .

وتوجد اربعة انواع غير متكافئة من اواصر C-C في النفثالين ، وهي تمثل كالآتي :

$$C_1{-}C_2, \ C_2{-}C_3, \ C_4{-}C_{10}, \ C_9{-}C_{10}$$

وباستخدام علاقات الاوربتال الجزيئي المبينة في الجدول 7.2 يمكن حساب رتبة آصرة π لكل نوع .



7.4 مخطط مستوى الطاقة لأوربتالات π في النفثالين .

وكما في معاملة رباعي مثلين بيوتان الحلقي ، عرّفت رتبة الآصرة ، p_{mn} ، للآصرة بين الذرتين mو n بانها مجموع الاسهام من كل اوربتال جزيئي مشغول ، يعطي كل اسهام بضعف(للالكتروفين) ناتج معاملات ϕ_m و ϕ_n في ذلك الاوربتال الجزيئي. وللرتبة p_{12} في النفثالين نحصل على :

$$
\begin{aligned}
\psi_{B_{1u}}^{(1)}&: 2 \times (0.301 \times 0.231) = 0.139 \\
\psi_{B_{2g}}^{(1)}&: 2 \times (0.263 \times 0.425) = 0.225 \\
\psi_{B_{3g}}^{(1)}&: 2 \times (0.400 \times 0.174) = 0.139 \\
\psi_{B_{1u}}^{(2)}&: 2 \times (0.000 \times 0.408) = 0.000 \\
\psi_{A_u}^{(1)}&: 2 \times (0.425 \times 0.263) = \underline{0.225} \\
&\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad 0.728
\end{aligned}
$$

ويمكن الحصول على رتب الاواصر الاخرى بصورة مشابهة ، لتعطي النتائج المعبر عنها بالمخطط الآتي :

0.73
0.52
0.61
0.56

الجدول 7.2 الاوربتالات الجزيئية في النفثالين

MO	ENERGY, UNITS OF β (α = 0)	LCAO EXPRESSION
$\psi^{(1)}_{B_{1u}}$	2.303	$0.301(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) + 0.231(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) + 0.461(\phi_9 + \phi_{10})$
$\psi^{(1)}_{B_{2g}}$	1.618	$0.263(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) + 0.425(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$\psi^{(1)}_{B_{3g}}$	1.303	$0.400(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) + 0.174(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) + 0.347(\phi_9 - \phi_{10})$
$\psi^{(2)}_{B_{1u}}$	1.000	$0.408(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 + \phi_{10})$
$\psi^{(1)}_{A_u}$	0.618	$0.425(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) + 0.263(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$
$\psi^{(2)}_{B_{2g}}$	−0.618	$0.425(\phi_1 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_8) - 0.263(\phi_2 + \phi_3 - \phi_6 - \phi_7)$
$\psi^{(2)}_{B_{3g}}$	−1.000	$0.408(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.408(\phi_9 - \phi_{10})$
$\psi^{(3)}_{B_{1u}}$	−1.303	$0.400(\phi_1 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_8) - 0.174(\phi_2 + \phi_3 + \phi_6 + \phi_7) - 0.347(\phi_9 + \phi_{10})$
$\psi^{(2)}_{A_u}$	−1.618	$0.263(\phi_1 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_8) - 0.425(\phi_2 - \phi_3 + \phi_6 - \phi_7)$
$\psi^{(3)}_{B_{3g}}$	−2.303	$0.301(\phi_1 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_8) - 0.231(\phi_2 - \phi_3 - \phi_6 + \phi_7) - 0.461(\phi_9 - \phi_{10})$

7.6 التهيجات الالكترونية في النفثالين : قواعد الاختيار وتداخل الترتيب.

Electronic Excitations of Naphthalene: Selection Rules and Configuration Interaction

من مخطط مستوى الطاقة ، المبين في الشكل 7.4 يتوقع ان تشتمل طاقة الانتقال الواطئة في النفثالين على تهيج الكترون من اوربتال $A_u^{(1)}$ الى اوربتال $B_{2g}^{(2)}$ ينبغي أن تكون الطاقة مساوية للفرق بين الاوربتالين وهي

$$0.618 - (-0.618) = 1.236\beta.*$$

* عند هذه النقطة ينبغي النظر في الملاحظات عن قيمة β في الملحق IV .

يشتمل الانتقالان التاليان تهيجات $A_u^{(1)}$ الى $B_{3g}^{(2)}$ $B_{1u}^{(2)}$ الى $B_{2g}^{(2)}$التي يتوقع أن تكون لها طاقات متشابهة 1.618β لكن ذلك لايمثل الحالة . سننظر في هذه الفقرة بدقة اكثر الى التهيجات الالكترونية الثلاثة الواطئة في النفثالين وسنشرح قواعد الاختيار والاستقطاب وتأثير مايسمى بتداخل الترتيب لاثنين من هذه الانتقالات .

ولفهم الاطياف الالكترونية في الجزيئات ، يجب ان ندرك اولا ان من المفيد التفكير كلياً بدلالة الترتيبات او التوزيعات الالكترونية (أي طريقة اشغال الاوربتالات احادية الالكترون) اذ أن ذلك لايهيىء مباشرة قاعدة مقنعة لوصف الانتقالات الالكترونية . وتعد الاوربتالات احادية الالكترون والترتيبات الالكترونية نفسها تخيلية ، وهي الحالات الناتجة من الترتيبات الالكترونية الحقيقية .

ولكي تكون الدوال الموجية أصيلة يجب ان تصف الحالات دون الاوربتالات المنفردة (مالم يوجد الكترون واحد فقط) أوالترتيبات . وكما في تطبيق مناقشة التماثل على تحليل الانتقالات الالكترونية في النفثالين او أية جزيئة اخرى ، فان تماثلات الحالات التي يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار دائماً ليست مباشرة تماثلات الاوربتالات التي تعين فيها الالكترونات المنفردة ، ويمكن على أية حال ، ايجاد تماثلات الحالات من تماثلات الاوربتالات المشغولة . نرغب في هذا الشرح الاولي التأكيد على المميزات التماثلية الفراغية. لذلك سنهمل الاعتبارات التوضيحية للبرم الالكتروني بالتعامل مع حالات التهيج ، المشابهة لحالة الاستقرار ، التي يكون عدد كمها البرمي (spin quantum number صفراً . وعليه ، سيكون رمزالحالة مشيراً الى التوزيع الفراغي اوالاوربتالي للكثافة الالكترونية .

واخيراً ، من المناسب ادخال شكل من الترقيم يسمح لنا بتعيينالترتيبات الالكترونية بصورة بسيطة قد ر الامكان. يمثل الالكترون الذي يشغل اوربتال B_{1u} بالرمز b_{1u} يشير الحرف السفلي الى كون ذلك تماثل الاوربتال ذي الالكترون الواحد وليس الحالة الحقيقية للدالة الموجية . وعند انشغال الاوربتال نفسه بالكترونين ، نكتب b_{1u}^2 وبهذه الطريقة يكتب الترتيب الالكتروني لجزيئة النفثالين في حالة الاستقرار ، كالاتي :

$$b_{1u}^2 b_{2g}^2 b_{3g}^2 b_{1u}'^2 a_u^2$$

لاحظ ان الالكترونات قد رتبت من اليسار الى اليمين حسب الزيادةفي طاقات الاوربتالات التي تشغلها والاختلاف في اوربتالات b_{1u} يميز باستخدام للشارحة عوضاً عن الاكثار من الاعداد العلوية التي يمكن ان تربك الآن مع الارقام العلوية المشيرة الى وجود الكترونين :

ومن المهم معرفة أن أي ترتيب للالكترونات حيث توجد اوربتالات مملوءة كلياً ، مثل الاوربتالات التي اخذت بنظر الاعتبار ، يعمل على استخدام حالة واحدة فقط تكون متماثلة كلياً .* وهكذا ، تمتلك حالة استقرار جزيئة النفثالين تماثل A_{1g} .

ترتيبات التهيج المنفرد الواطئة :

. *Excited Configuration The Lower, Singly*

يشغل في الترتيب المهيج excited configuration الكترون واحد او اكثر اوربتالات غير الاوربتالات الواطئة المتوفرة . وفي الترتيب المهيج المنفرد ينتقل الكترون واحد من الاوربتال الذي يشغله في ترتيب الاستقرار الى اوربتالات ذي طاقة اعلى .

ومعظم الانتقالات الالكترونية الملاحظة انما هي من حالة الاستقرار الى الحالة الناتجة من الترتيب المهيج المنفرد . اضافة الى ذلك ، تكون الانتقالات الاكثر احتمالاً في المناطق الطيفية التي يمكن ملاحظتها (المرئية ، وفوق البنفسجية القريبة) هي الحالات الناتجة من الترتيبات المهيجة ذات الطاقات الواطئة . قد تحسب هذه الطاقات بصورة تقريبية باخذ طاقات الاوربتالات ، تلك التي يتغير اشغالها بالانتقال من ترتيبات الاستقرار الى ترتيبات التهيج بنظر الاعتبار .

تكون الطاقات الواطئة الثلاثة للنفثالين ، ترتيبات التهيج المنفردة وطاقاتها ، نسبة الى طاقة حالة الاستقرار بشكل صفر ، كالآتي :

$$B_{2u}:\ b_{1u}{}^2 b_{1g}{}^2 b_{3g}{}^2 b_{1u}'^2\, a_u\, b_{2g} \quad E = 0.618 - (-0.618) = 1.236$$

$$B_{3u}:\ b_{1u}{}^2 b_{1g}{}^2 b_{3g}{}^2 b_{1u}'^2\, a_u\, b_{3g} \quad E = 0.618 - (-1.000) = 1.618$$

$$B_{3u}:\ b_{1u}{}^2 b_{1g}{}^2 b_{3g}{}^2\, b'_{1u}\, a_u{}^2 b_{2g} \quad E = 1.000 - (-0.618) = 1.618$$

يعطي كل من هذه الترتيبات حالة ذات تماثل معين على جهة اليسار . تستنتج تماثلات الحالة بالطريقة الاتية : اولاً ، اهمال جميع الالكترونات المتواجدة في اوربتالات منشغلة كلياً ، لأن ذلك الجزء من الترتيب الكلي في كل حالة يكون متماثلاً كلياً . ثانياً ، التأكد من حقيقة ان اللالكترونات الباقية يمكن كتابة الدالة الموجية الناتج . وهذه الدوال الموجية الناتج هي $a_u b_{2g}$, $a_u b_{3g}$, $b'_{1u} b_{2g}$ للحالات الثلاث في أعلاه . ويوجد تماثل كل منها بتكوين تمثيل الناتج المباشر ، كما هو موضح في الفقرة 5.2

---

* يمكن توضيح ذلك بسهولة باستخدام تمثيلات الناتج المباشر للاوربتالات وحدها حين تشترك اوربتالات غير منحلة فقط . ويصح الشيء نفسه حين تشترك اوربتالات منحلة ، لكن ذلك يحتاج الى طرق اكثر تطوراً للاثبات .

قواعد الاختيار والاستقطابات : Selection Rules and Polarizations

قد تكون الانتقالات من حالة الاستقرار الى كل من حالات التهيج المشروحة في اعلاه ، مسموحة اوغير مسموحة ، بالمعنى الذي تم شرحه في الفقرة 5.3 . ويمكن ان نطبق المعيار المقدم هناك لايجاد الانتقالات المسموحة وللتأكد من استقطاباتها .

ومعيار criterion الانتقال مزدوج قطبي كهربائي مسموح لأن يكون تمثيل الناتج المباشر لحالتي الاستقرار والتهيج ، اويحتوي ، تمثيل غير مختزل يعود اليه واحد او اكثر من الاحداثيات الديكارتية . ولما كانت حالة الاستقرار تعود الى التمثيل المتماثل كلياً ، كانت تمثيلات الناتج المباشر هي نفسها في كل حالة مثل التمثيلات التي تعود اليها حالة التهيج ، وهي B_{3u}, B_{3u}, B_{2u}. وكما يبين جدول خاصية D_{2h} يعود الاحداثي y الى تمثيل B_{2u} ويعود الاحداثي x الى التمثيل B_{3u} .

وهكذا ، يكون الانتقال $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ والانتقالان $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ مزدوجاً قطبياً كهربائياً مسموحاً electric dipole allowed وفي جميع الحالات (انظر الشكل 7.1) تقع الانتقالات في منتو مستقطب ، يحدث الاول بامتصاص الاشعة مع موجهه الكهربائي المتذبذب على طول المحور y اومحور قصير في الجزيئة ، في حين يمتلك الاثنان الآخران استقطاب المحور x او محوراً طويلاً .

تجريبياً ، تلاحظ ثلاثة انتقالات في المنطقة فوق البنفسجية القريبة ، وتشير قياسات الاستقطاب الى ان احدها « محور قصير » مستقطب ، في حين ان الاثنين الآخرين « محور طويل » مستقطب . وتعطى النتائج في الجدول 7.3

جدول 7.3 الانتقالات الالكترونية في النفثالين

ENERGY, CM^{-1}	POLARIZATION	ASSIGNMENT
31,800	Long axis	$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$
34,700	Short axis	$A_{1g} \rightarrow B_{2u}$
45,200	Long axis	$A_{1g} \rightarrow B_{3u}$

مع أن النتائج في الجدول 7.3 تظهر ، عموماً ، في توافق جيد مع النظرية ، غير أن هناك تناقضاً واحداً ملحوظاً . حسبنا من طاقات الاوربتال ان للانتقالين $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$ الطاقة نفسها وان هذه الطاقة اعلى من طاقة الانتقال $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$. وتبين التجربة أن طاقة الانتقال $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ تقع بين طاقات الانتقالين $A_{1g} \rightarrow B_{3u}$. وسبب ذلك يعزى الى الترتيب .

يعد تداخل الترتيب ، ببساطة ، اظهاراً للقاعدة (الفقرة 5.3) في كون التكامل بالشكل الآتي :

$$\int \psi_1 \mathscr{H} \psi_2 \, d\tau$$

قد لايأخذ قيمة الصفر اذا كان من ψ_1 و ψ_2 يعود الى التمثيل نفسه . لقد اكدنا سابقاً عكس ذلك ، وخاصة ، ان التكامل يجب ان يساوي صفراً حين يعود كل من ψ_1 و ψ_2 الى تمثيلات مختلفة . والآن نهتم بحقيقة ، ان في الحالات الخاصة فقط – بالصدفة ، كما كانت – يكون مثل هذا التكامل مساوياً صفراً اذا امتلكت الد التان الموجيتان التماثل نفسه . يعني ذلك في هذه الحالة ان للترتيبين المهيجين لتماثل B_{3u} محصلة تداخل الواحد مع الآخر ، والنتيجة هي أنه يتعذر اشتقاق أي من حالات B_{3u} الحقيقية بدرجة نقية من أحد ترتيبات B_{3u} المهيجة ، كما فرضنا ، ضمناً ، لحد الآن . وعوضاً عن ذلك سيكون هناك مزج وانفصال يوصف بمعادلة زمنية من الدرجة الثانية ،

$$\begin{vmatrix} E^0 - E & H_{12} \\ H_{12} & E^0 - E \end{vmatrix} = 0$$

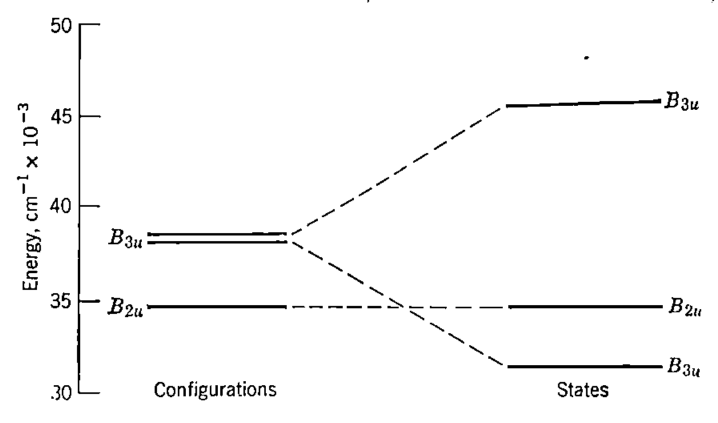
with

$$H_{12} = \int \psi_{B_{3u}} \mathscr{H} \psi'_{B_{3u}} \, d\tau$$

ومن الواضح ان ذلك يؤدي الى قيمتين مختلفتين للطاقة $E^0 \pm H_{12}$ ، عوضاً عن القيمة نفسها E^0 لكلتا الحالتين . تعد الوضعية الكلية شكلياً مشابهة لوجود 2×2 معادلة محددة لطاقات الاوربتالين المنفردين ذوي التماثل نفسه . وعملياً ، يكون ذلك اختلافاً بسيطاً لعدم وجود طريقة بسيطة لتعيين سعة H_{12} ، طاقة التداخل . ويعود ذلك الى التنافر الداخلي بين الالكترونات وصعوبة حسابه بدقة .

تسمى الطريقة التي يمتزج فيها الترتيبان المهيجان وينفصمان ببعد كبير في الطاقة

بتداخل الترتيب . ويتضح ذلك في مخطط مستوى الطاقة للشكل 7.5 في هذه الحالة . .



الشكل 7.5 مخطط مستوى الطاقة الذي يبين كيف يؤدي تداخل الترتيب في ترتيبات B_{3u} المهيجة للنفثالين الى حالتين من B_{3u} منفصلتين بدرجة واسعة . وقد قيست الطاقة من طاقة حالة الاستقرار التي تكون صفراً .

في الحقيقة ، يعّد مثال تداخل الترتيب الذي تم اختباره حالة خاصة من ناحية أن للترتيبين المتداخلين الطاقة نفسها قبل التداخل . ويشتمل تداخل الترتيب . في اكثر اشكاله العامة ، أي ترتيبين لهما التماثل نفسه . وتكون نتيجة التداخل دائماً اعطاء طاقة مختلفة بين الحالتين وهي اكبر من الاختلاف ما بين الترتيبين .

وحدوث هذا النوع من التداخل بين الحالات التذبذبية عوضاً عن الحالات الالكترونية يطلق عليه ريزونانس فيرمي Fermi resonance ، وسيشرح ذلك فيما بعد (الفقرة 10.8.). وفي الحقيقة ، تعّد الفرضية الوصفية الكلية للاستقراء الريزونانسي –كما استعملتها نظرية آصرة التكافؤ– القاعدة نفسها بمظهر آخر .

7.7 التآصر ثلاثي المركز Three-Center Bonding

لقد تحققنا الآن من وجود العديد من الجزيئات التي ينبغي ان يعامل فيها التآصر بوحدات ذرية ثلاثية بشكل أصغر الوحدات التي تؤخذ بنظر الاعتبار . بمعنى آخر ، يجب أن تعّد الذرات الثلاث بشكل كمية واحدة لايمكن تقسيمها عوضاً عن اخذها بشكل زوج من الانظمة ثنائية المركز بذرّة واحدة مشتركة . وهكذا ، سنفترض أن الالكترونات قد تكون غير متمركزة على الهيكل الكلي للذرات الثلاث عوضاً عن تمركزها بين اثنتين منها فقط . فاذا كون الهيكل ثلاثي الذرة جزيئة كاملة او ايوناً بحد ذاته ، فان المعالجة

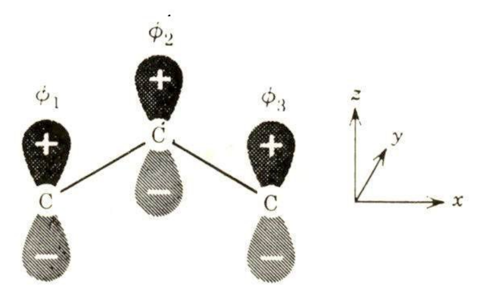
ستكون من نوع معالجة الاوربتال الجزيئي بالمعنى المحدد للكلمة . واذا كانت الكمية ثلاثية الذرة جزءاً من جزيئة كبيرة ، فان التحليل لايكون من نوع الاوربتال الجزيئي بالمعنى المحدد لاعتبار امكانية عدم تمركز الالكترونات على الجزيئة كلها ، مع أن قواعدها والنتائج عند تطبيقها على المجموعة المختارة من ثلاث ذرات لاتختلف بأية طريقة اساسية عن تلك التي تم الحصول عليها حين تمثل الذرات الثلاث الجزيئة بأكملها .

ومن امثلة التآصر ثلاثي المركز ، سنأخذ مايأتي :

1. التآصر ثلاثي المركز المفتوح كما وجد في انظمة π لايون الاليل allyl ion, $[H_2CCHCH_2]^-$ ، وفي التآصر الجسري لثنائي البوران .
2. التآصر ثلاثي المركز المغلق كما وجد في أحد الانواع من تآصر B-B-B الذي يحدث في بعض هيدريدات البورون المعينة .

التآصر ثلاثي المركز المفتوح *Open Three-Center Bonding*

يبين الشكل في ادناه الهيكل النووي واوربتالات $p\pi$ الذرية ، وتجمعاً من المحاور المرجع لأيون الأليل :



يعود الايون الى مجموعة النقطة C_{2v} ويكون التجمع من اوربتالات $p\pi$ الثلاثة القاعدة للتمثيل الآتي :

C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xy}
Γ_π	3	−1	1	−3

$$\Gamma_\pi = A_2 + 2B_1$$

يجب أن نكتب الآن التماثلات المكيفة للاتحادات الخطية التي تعود الى هذه

التمثيلات . وبتطبيق عوامل الاسقاط على ϕ_1 ومن ثم جعلها معدلة ، نحصل بسهولة على :

$$\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

$$\psi_{B_1} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3)$$

ولما كانت ϕ_2 فريدة ، يجب أن تكوّن بحد ذاتها القاعدة لتمثيل B_1 ، ومن السهل اثبات ذلك باختبار سلوكها تحت كل عملية تماثل . وهكذا ، يكون التماثل المكيف للاتحاد الخطي الآخر لتماثل B_1 ، كالآتي :

$$\psi'_{B_1} = \phi_2$$

لذلك تكون المعادلة الزمنية التي يجب حلها لاوربتالات B_1 كالاتي :

$$\begin{vmatrix} H_{BB} - E & H_{BB'} \\ H_{BB'} & H_{B'B'} - E \end{vmatrix} = 0$$

وتحسب عناصر المحددة كالاتي :

$$H_{BB} = \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_2 \, d\tau = \alpha$$

$$\begin{aligned} H_{BB'} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \int (\phi_2) \mathscr{H} (\phi_1 + \phi_3) \, d\tau \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\int \phi_2 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_2 \mathscr{H} \phi_3 \, d\tau \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta + \beta) = \sqrt{2}\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_{B'B'} &= \frac{1}{2} \int (\phi_1 + \phi_3) \mathscr{H} (\phi_1 + \phi_3) \, d\tau \\ &= \frac{1}{2} \left(\int \phi_1 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_1 \mathscr{H} \phi_3 \, d\tau \right. \\ &\quad \left. + \int \phi_3 \mathscr{H} \phi_1 \, d\tau + \int \phi_3 \mathscr{H} \phi_3 \, d\tau \right) \\ &= \tfrac{1}{2}(\alpha + 0 + 0 + \alpha) = \alpha \end{aligned}$$

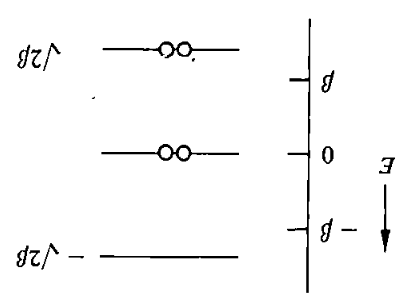
بأخذ $\alpha = 0$ ، كالعادة ، وبعد ادخالها في المحددة ، نحصل على :

$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & -E \end{vmatrix} = 0$$

التي لها الجذران $\pm\sqrt{2}\beta.$

يمكن ملاحظة اوربتال A_2 المنفرد ، الذي يحتوي على زوج الاوربتالات غيـــر المتجاورة ϕ_1 و ϕ_3 فقط ، بحثاً للحصول على الطاقة $\alpha\ (=0)$.

من الممكن الان رسم مخطط مستوى الطاقة الاتي لايون الاليل الســـالـــب



تكون طاقة ايون الاليل في الشكل المتمركز $H_2\ddot{C}-CH=CH_2$ مساوية $(2\alpha + 2\beta)$، او $2\alpha + 2\beta$ مع $\alpha = 0, 2\beta$ وتكون طاقة الالكترونات الموزعة بالشكل المبين في اعلاه $2\sqrt{2}\beta$. لذلك حسبت الطاقة غير المتمركزة بانها تساوي $= (2\sqrt{2} - 2)\beta$ $0.828\beta \approx 16$ كيلو سعرة لكل مول .

لايجاد الشكل الحقيقي لاوربتال B_1 المشغول ، نكتب اولاً المعادلات الآنية التي نحصل منها على معادلة B_1 الزمنية :

$$c_1(H_{BB} - E) + c_2 H_{BB'} = 0$$

$$c_1 H_{BB'} + c_2(H_{B'B'} - E) = 0$$

يمكن بعد ذلك ادخال قيمة E المناسبة ($\sqrt{2}$) بوحدات β) وقيم H's في احدى هاتين المعادلتين لتؤدي الى معادلة للنسبة c_1/c_2 فمثلاً . نحصل من المعادلة الاولى على :

$$c_1(0 - \sqrt{2}) + c_2\sqrt{2} = 0$$

$$-\sqrt{2}c_1 + \sqrt{2}c_2 = 0$$

$$c_1 = c_2$$

يحتاج جعل ذلك معدلاً الى :

$$c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

وهكذا ، نحصل على :

$$\psi_{B_1}{}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_3) + \phi_2\right]$$
$$= \tfrac{1}{2}(\phi_1 + \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

ويمكن بصورة مشابهة بيان ان اوربتال B_1 مضاد التآصر $\psi_{B_1}{}^{(2)}$ ، هوكالاتـــــي :

$$\psi_{B_1}{}^{(2)} = \tfrac{1}{2}(\phi_1 - \sqrt{2}\phi_2 + \phi_3)$$

تعميم النتائـج *Generalization of the Results*

عالجنا لحد الان الحالة الخاصة فقط لتآصر π في النظام ثلاثي المركز ذي الذرات المتشابهة باستخدام اوربتالات π المتشابهة ، ومن السهل عمل تعميم شبه كمي لهـذه النتائج وتكفي بعض الامثلة القليلة لبيان كيفية اجراء ذلك .

لنفترض وجود نظام من ثلاث ذرات لكل منها اوربتال π واحد لكن الذرة المركزية تختلف عن الذرات في النهاية ، كما في NO_2 او $NO_2{}^-$. مايزال التماثل C_{2v} ، ومانزال نتوقع ان تعود الاوربتالات الجزيئية الى تمثيلات A_2 و لتماثل C_{2v} وماتزال علاقة الاوربتال A_2 كالاتي ، لاسباب تماثلية فقط :

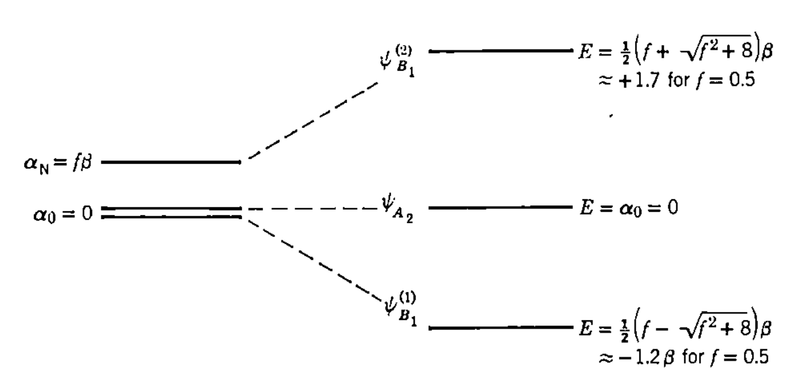
$$\psi_{A_2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3)$$

وتكون طاقته α_O ، اذ يشير الرمز السفلي الى ان هذه الطاقة تعود الى اوربتال p فـي الاوكسجين . مرة اخرى ، يمكن وضع الاتحاد ين الخطيين للاوربتالات ذات تماثل B_1 تأخذ عناصر المحددة الزمنية القيم الاتية :

$$\begin{vmatrix} \alpha_N - E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \alpha_O - E \end{vmatrix} = 0$$

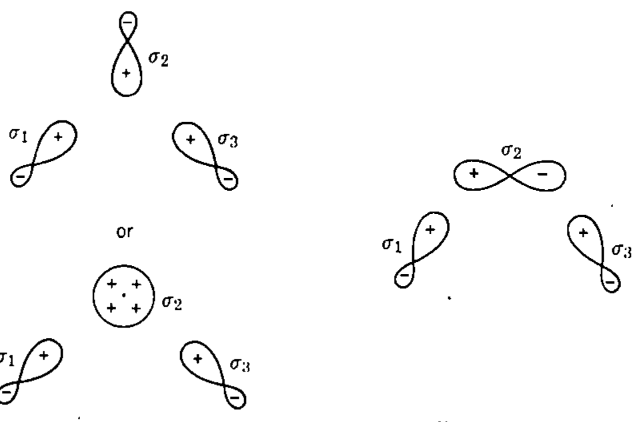
والآن ، بسبب وجود قيمتين مختلفتين من α ، فانمن غير الممكن الحصول على النتيجة البسيطة التي حصلنا عليها سابقا ، لكن ، وصفياً ، تعد النتائج متشابهة جداً كما

هو مبين في الشكل 7.6 لذلك لايمكن وضع اوربتالي B_1 بصورة متماثلة بالنسبة لاوربتال A_2 ، وتعتمد الدرجة التي يصبح بها المخطط غير متماثل على كمية الاختلاف بين α_N α_O وقد عبرعن هذا الفرق في الشكل 7.6 بوحدات β على شكل $f\beta$ ، وتبين القيم التجريبية احتمالية وقوع قيمة f في المدى $0 < f < 1$ واذ افترض ان $f = 0.5$ فان الوضع النسبي للمستويات يظهركما هو مبين في الشكل 7.6



الشكل 7.6 مخطط مستوى الطاقة لتآصر π في NO_2

لننظر الآن الى بعض الحالات ذات تآصر σ عوضاً عن تآصر π ، نجد طريقة المركز الثلاثي لتآصر σ تستخدم في هيدريدات البورون ، وفي حالات معينة ذات التآصر الهيدروجيني القوي جداً وفي مركبات عديدة لما بعد العناصر الانتقالية الثقيلة مثل XeF_2 و SF_4 واساساً ، تظهر حالتان ، كما هو مبين في الشكل 7.7 ،



الشكل 7.7 الحالتان العامتان للتآصر ثلاثي المركز ، الحالة الاولى : تستعمل الذرة المركزية اوربتالاً تماثلياً والثانية : تستخدم الذرة المركزية اوربتالاً مضاد التماثل .

اولاهما تستعمل الذرة المركزية اوربتالاً متماثلاً بالنسبة للانعكاس في المستوى العمودي على الخط $B \cdots B$ ، وفي الحالة الثانية ، تستعمل الذرة المركزية اوربتالاً مضاد التماثل. ومما ينبغي ملاحظته ، بصورة خاصة ، انه ، حتى اذا كان النظام خطياً ، فان النتائج ذات الاهمية هنا لاتتغير . والميزة التماثلية الاوربتالية ذات الاهمية لنا هي السلوك بالنسبة للانعكاس في المستوي المارخلال الذرة المركزية والعمودي على الخط الواصل بين الذرتين النهائيتين ، وليست هناك اهمية فيما اذا كان الخط يمر بالذرة المركزية . وبالنتيجة عندئذ نستخدم مجموعة C_s ، وهي مجموعة ثانوية لكل من C_{2v} و$D_{\infty h}$ ويكون احدهما المجموعة التماثلية الكاملة للنظام . ومع ان تماثل C_s يسمح فقط بالتمييز بين اوربتالات (A) المتماثلة (B) مضادة التماثل ، فان ذلك يمثل المعلومات التماثلية اللازمة .نحصل للحالتين الاولى والثانية على النتائج الآتية ، بافتراض ان للاوربتالات الثلاثة جميعا α نفسها التي نضعها مساوية الى صفر :

I الحالة الاولى	II الحالة الثانية
1. *SALC's*	
$A: \ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_3), \sigma_2$	$A: \ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_3)$
$B: \ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	$B: \ \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3), \sigma_2$

2 المعادلات الموجية والطاقات :

I	II
$A: \ \begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{13}-E \end{vmatrix} = 0$	$A: \ E=0\,(\beta_{13}=0)$
$E=\pm\sqrt{2}\beta_{12}\,(\beta_{13}=0)$	$B: \ \begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta_{12} \\ \sqrt{2}\beta_{12} & \beta_{13}-E \end{vmatrix} = 0$
$B: \ E=0\,(\beta_{13}=0)$	$E=\pm\sqrt{2}\beta_{12}\,(\beta_{13}=0)$

3 علاقات للاوربتالات :

I	II
$\psi_A^{(1)} = \frac{1}{2}(\sigma_1+\sqrt{2}\sigma_2+\sigma_3)$	$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1+\sigma_3)$
$\psi_A^{(2)} = \frac{1}{2}(\sigma_1-\sqrt{2}\sigma_2+\sigma_3)$	$\psi_B^{(1)} = \frac{1}{2}(\sigma_1+\sqrt{2}\sigma_2-\sigma_3)$
$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1-\sigma_3)$	$\psi_B^{(2)} = \frac{1}{2}(\sigma_1-\sqrt{2}\sigma_2-\sigma_3)$

4 مخططات مستوى الطاقة :

$-\beta_{12}$		$\psi_A^{(2)}$	$-\beta_{12}$		$\psi_B^{(2)}$
0		ψ_B	0		ψ_A
β_{12}		$\psi_A^{(1)}$	β_{12}		$\psi_B^{(1)}$

عند البحث في النتائج يتضح اختلاف العنوان وهذه في الحالتين اللتين تظهران مختلفتين دون ان تكونا متشابهتين بالنتائج النهائية .

والابعد من ذلك ، اذا ادركنا ان لتأثير تغير α للذرة المركزية الى قيمة مختلفة عن تلك للذرات النهائية تأثيراً بسيطاً نوعياً في النتائج النهائية (مالم يكن الاختـــلاف فـي αكبيراً جداً) ، لاحظنا اننا سنتعامل في جميع وضعيات التآصر ثلاثي المركز المفتوح مع التجمع الضروري نفسه من مستويات الطاقة ، مستوى تآصري واحد ، مستوى غير تاصري واحد ، مستوى مضاد التآصر واحد .

ويلاحظ ان السؤال عن ما يحدث اذا كان اختلاف قيم α الكبير غير مهم جداً لأن الاختلاف الكبير يؤدي الى تآصر ضعيف وعدم استقرار .

هناك نوعان عامان للتآصر ثلاثي المركزاعتماداً على عدد المزدوجات الالكترونية المشتركة . اذا توفر زوج الكتروني واحد فقط كما في آصرة B-H-B لجزيئة B_2H_6 فان الالكترونات تشغل الاوربتال الجزيئي التآصري ثلاثي المركز. تبين العلاقة للاوربتال الجزيئي التآصري $\frac{1}{2}(\sigma_1 + \sqrt{2}\sigma_2 + \sigma_3)$ ان توزيع الشحنة الالكترونية يكون زوجياً تقريباً في هذه الحالة . وهكذا ، من الضروري أن يكون هناك نظام غير مستقطب مع الكترونين تآصريين يعملان على ربط زوجين من الذرات .

في النوع المهم الثاني من التآصر ثنائي المركز ، يجب ان تشغل اربعة الكترونات الاوربتالات الجزيئية ، يدخل احد الازواج في الاوربتال التآصري ، محاولاً اعطاء توزيع زوجي للشحنة واسهام تآصري قوي . اما الزوج الثاني فيدخل في اوربتال جزيئي غير تآصري ، حيث يكون تأثير الالكترونات قليلاً في قوة الآصرة لكنها تأثيراً ملحوظا في استقطاب الآصرة . يوصف الاوربتال غير التآصري بالعلاقة :

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 \pm \sigma_3)$$

اذ تتركز الكتروناته كلياً على الذرات النهائية . وهكذا . يجعلها سالبة اكثر من الذرة المركزية . يؤدي وجود الالكترونات في الاوربتالات الجزيئية غيرالتآصرية والاوربتالات الجزيئية التآصرية الى وضعية يمكن التكلم عنها « بالخاصية الايونية » في الآصرة . وللتطبيقات العامة والمفيدة لهذه الفرضيات . قد يستعين القاريْ بالمقالات المختلفة في مصادر ومراجع البحوث * .

التآصر ثلاثي المركز المغلق *Closed Three-Center Bonding*

في الحالات التي عولجت لحد الآن . اهملنا أي تداخل مباشر بين الذرات النهائية . ويمكن تعريف التآصر ثلاثي المركز المفتوح بانه الوضعية التي يتحقق فيها مثل هذا الاهمال . وعندما يصبح تأثير β_{13} في النتائج كبيراً جداً بحيث لايمكن اهماله . نحصل على التآصر ثلاثي المركز المغلق . لاحظنا ان المعادلات الزمنية التي كتبت سابقاً . للحالتين الاولى والثانية من التآصر ثلاثي المركز المفتوح . اشتملت على β_{13} التي ساوت صفراً عندحل المعادلات بالنسبة للطاقات . لنفترض انه اتجهنا الآن الى النهاية القصوى من الحالة الثانية واخذت $\beta_{13} = \beta_{12}$ فان المعادلة الزمنية لاوربتالات A تاخذ الشكل الآتي :

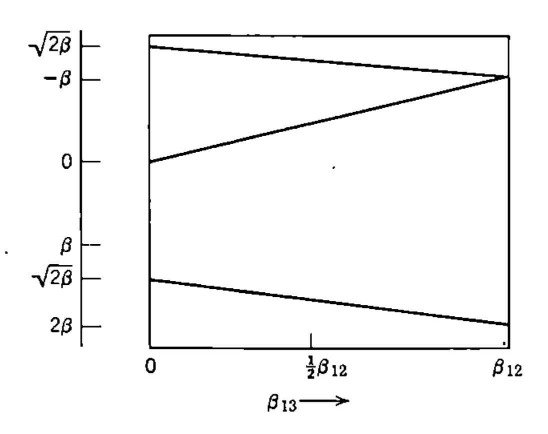
$$\begin{vmatrix} -E & \sqrt{2}\beta \\ \sqrt{2}\beta & \beta - E \end{vmatrix} = 0$$

التي لها الجذران β- و 2β في خلال ذلك تتغير طاقة اوربتال لتصبح β- عوضاً عن صفر (لحالة α= صفر) . ونظراً لوجوب حدوث تغير مستمر في طاقات الاوربتالات الجزيئية حين تتغير سعة β_{13} امكن رسم مخطط الارتباط الآتي : .

---

* المرجع الجيد هو :

R. E. Rendle, Record Chem. Progr., 23, 195 (1962).



يلاحظ انه عند جعل $\beta_{13} = \beta_{12}$ وتأخذ جميع الذرات قيمة α نفسها ، نكون قد افترضنا في الاقل تماثل C_3 للنظام . وبهذا التحديد يمكن الحصول على النتائج مباشرة بمعالجة النظام ذي اوربيتالات σ الثلاثة المتكافئة على الذرات الثلاث المرتبطة بمحور ثلاثي المرة . وفي مثل هذه الحالةيعد الاوربيتالان ذوي الطاقة نفسها $(-\beta)$ على شكل مكونات للزوج المنحل الثنائي . وتنتج وضعية متشابهةكلياً لكنها تختلف في تفصيلات غيرمهمة ، اذا اعدنا اجراء المعالجة لجذر الأليل ، باشتراك $\beta_{13} = \beta_{12}$. وتكون الحالة المحدودة هنا مكافئة لنظام π لجذر البرونبيل الحلقي .

7.8 التماثل المعتمد على قواعد الاختيارلتفاعلات تلوين الحلقة :

Symmetry-Based "Selection Rules" for Cyclization Reactions

لقد بينا في الفقرة 5.1 ان الدوال الموجية الجزيئية المقبولة يجب ان تكوّن قواعد التمثيلات غيرالمختزلة لمجموعة تماثل النقطة التي تعود اليها الجزيئية المعينة . وقد طبقنا في فقرات سابقة من هذا الفصل هذه التحديدات التماثلية الاساسية لايجاد دوال موجية مقنعة لجزيئات مختلفة في حالات استقرارها اوتهيجها . ويتعامل علم الكيمياء ليس مع ماهية الجزيئات فحسب وانما مع الشيء الذي تفعله ايضاً - اي مع التفاعلات

، الكيميائية . كقاعدة ، يجب ان يتوافق النظام المتفاعلفي جميع المراحل مع متطلبات نظرية الكم ، بضمنها التحديدات التماثلية ، ولكن بصورة عامة ، يكون التحليل الواضح للنظام المتفاعل معقداً الى درجة بعيدة . هناك حالات معينة مهمة تدخل فيها

اعتبارات التماثل بصورة مباشرة نسبياً ، ويمكن بالتحليل المناسب اكتشاف قواعد عامة وقوية جداً . ومع ان هذه القواعد شرحها باحثون عديدون فقد اجرى R. B. Woodward و R. Hoffmann اكثر الدراسات واوسعها بهذا الصدد ، وتسمى مثل هذه القواعد غالباً بقواعد "Woodward-Hoffmann" . وقد شرح الباحثان تفسيراً موسعاً لهذا الموضوع * .

يكون التماثل المعتمد على قواعد الاختيار من نوع Woodward-Hoffmann مناسباً عند تحقق شرطين . (1) ينبغي ان تكون للتفاعل عملية متوافقة *concerted process* مثل خطوة ايجاد سرعته . يقصد بذلك العملية التي تتجمع فيها النوعيات المتفاعلة سوية وتتحول الى النواتج في صدام متعاقب مستمر واحد ، بدون أية نواتج وسطية او اي اعتراض من النوعيات غير المتفاعلة ، مثل المحفزات catalysts

(2) خلال السياق الكلي للعملية المتوافقة ، يجب ان يبقى واحد او اكثر من عناصر التماثل للنظام المتفاعل الكلي . لذلك يجب على الدوال الموجية للنظام ان تتطابق باستمرار مع المتطلبات التي تفرضها عناصر التماثل الباقية هذه .

وفي مسألة عملية : ليس من الضروري ان يتحقق الشرط الثاني بدقة . واذا امتلك الهيكل المتفاعل للذرات بحد ذاته عناصر تماثل معينة ، فان القواعد المعتمدة على هذه العناصر يتوقع بقاؤها حتى اذا أدت التعويضات على بعض الذرات الهيكلية الى تحطيم التماثل الهيكلي . ويحدث ذلك حين لاتختلف المجاميع المعوضة كثيراً بعضها عن البعض الآخر من الناحية الالكترونية . فمثلاً ، يمتلك الدايين 7.8-I تماثل C_{2v} ، فاذا استبدل احد مجاميع المثيل بمجموعة اثيل لتعطي 7.8-II ، اختزل التماثل الى اكثر من C_s . وعلى أية حال ، يعني التشابه الالكتروني بين CH_3 و C_2H_5 ان البنية الالكترونية للهيكل 7.8-II تختلف قليلا جداً عن 7.8-I . لذلك فان القواعد المعتمدة على التماثل والمرتبطة بدقة الى البنية 7.8-I تصح عملياً ايضاً للبنية 7.8-II .

من الواضح أنه اذا استبدلت مجموعة مثيل واحدة في 7.8-I بمجموعة تختلف الكترونيا، الى حد كبير ، من CH_3 ،مثل COOH او F ،كانت قابلية تحوّل القواعد

* R. B. Woodward and R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, Intern. Ed. (Engl.), **8,** 781 (1969).

المعتمده على تماثل C_{2v} الى المركب المعوّض مشكوكاً فيها . وينبغي على الكيميائي أن يكون حكيماً وحذراً في التعامل مع التماثل المحطم من قبل المعوضات ، لكن الخبرة الحديثة تفترض قبول الانحراف الكبير عن التماثل النموذجي .

(7.8-I) CH_3 … CH_3　　(7.8-II) CH_3 … C_2H_5

من بين الانواع العديدة للتفاعلات التي تعامل حسب قواعد Woodward-Hoffmann تكوين الحلقات cyclizations التي تتحول فيها الاوليفينات ذات الحلقة المفتوحة ، حرارياً thermally اوكيموضوئياً photochemically ، الى نوعيات حلقية ، وهي مهمة بصورة خاصة ويمكن ان تعمل على توضيح الاسس المساهمة في هذا النوع من التحليل . لذلك سنشرح تكوين الحلقات ثنائيةواحادية الجزيئة ، ونبدأ بتكوين دايمر الاثلين حتى ننتهي الى التفاعل المهم المشهور بتفاعل Diels-Alder

تكوين دايمر الاثلين *Dimerization of Ethylene*

يعد هذا ابسط مثال عملي لتكوين حلقة اوليفين ، ويمثل التفاعل تخطيطياً كالآتي :

$$\| + \| \rightarrow \square \quad (7.8\text{-}1)$$

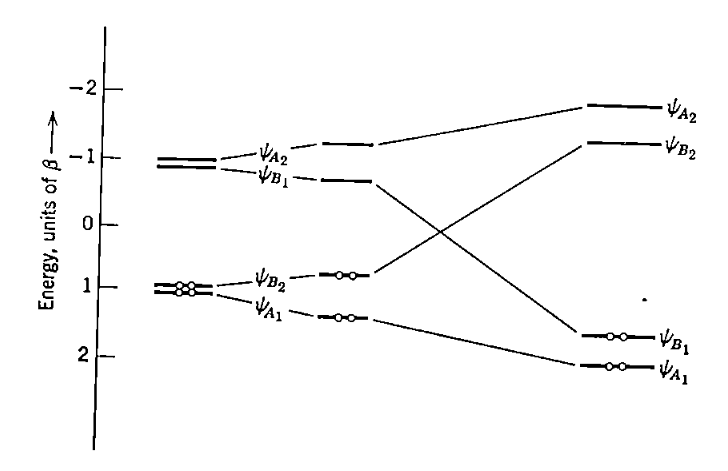
اذا اقتربت الجزيئات المتفاعلة من بعضها مع مستوياتها الجزيئية متوازية ومن ثم تحولت الى الناتج ، البيوتان الحلقي ، مع هيكل C_4 المستوي ، فان هناك عدداً من

عناصر التماثل الباقية . وحتى تصل الجزيئة الناتجة الى تماثل D_{2h} وللناتج النهائي ذي الحلقة المستوية . يكون التماثل D_{4h} .ولما كانت D_{2h} مجموعة ثانوية لمجموعة D_{4h} ، تبقى عناصرالتماثل التي تعطي D_{2h} بدون تغيير.

يمكن أن تنتج مجموعة D_{2h} بثلاثة عناصرتماثل ، وهي مستويات التماثل الثلاثة . وينتج عن كل زوج من الانعكاسات في المستويات دوران C_2 حول المحور المتكون من تقاطع المستويات ، وهكذا ، تعمل المميزات التماثلية للدالة الموجية بالنسبة للمستويات

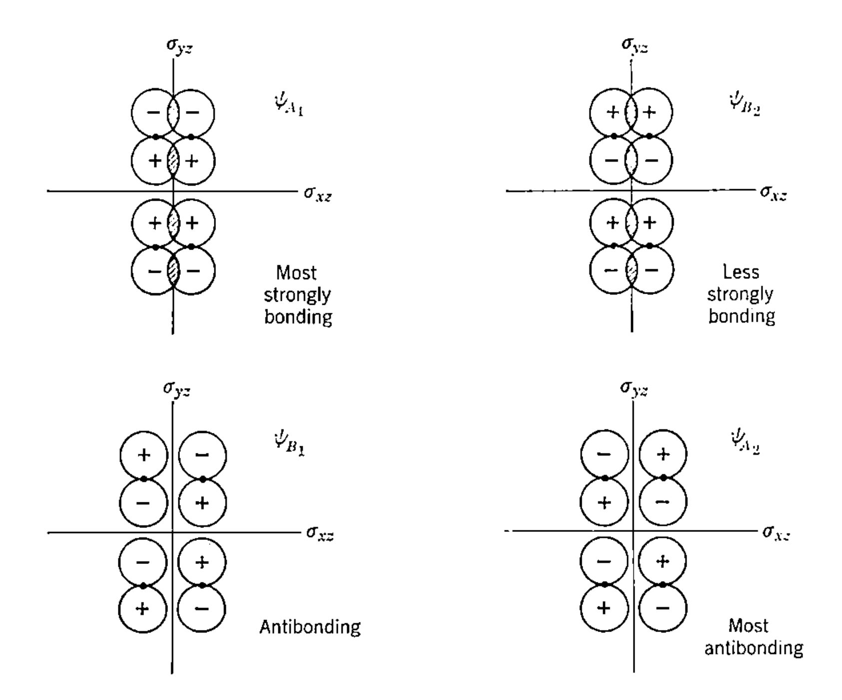
اوتوماتيكياً على ايجاد تماثلها بالنسبة للدورانات ، ولايحتاج الاخير الى أن يؤخذ توضيحة بنظر الاعتبار .

يعمل التفاعل الذي ندرسه على تحويل اثنتين من اواصر π الى آصرتين من نوع σ او ، بدقة اكثر . يتحول زوجان الكترونيان من اوربتالات π التآصرية الى اوربتالات σ التآصرية ، في حين تبقى جميع الاواصر الاخرى في الجزيئات دون تغير بحيث يمكن اهمالها . نركز انتباهنا على الالكترونات والاوربتالات التي تتغير بدرجة رئيسة ، وينطبق النسق نفسه على جميع التحليلات المشابهة . والأبعد من ذلك ، مادامت جميع الاوربتالات الذرية التي تؤخذ بنظر الاعتبار واقعة في المستوي الحاوي على ذرات الكاربون الاربع ، تكون جميع الاوربتالات الذرية والجزيئية π او σ ، المشتركة متماثلة للانعكاس في هذا المستوي ، لذلك فان التماثل بالنسبة لهذا المستوي لايتغير ويمكن اهماله . وتؤخذ بنظر الاعتبار المميزات التماثلية نسبة الى المستويين الآخرين ، العموديين على مستوي ذرات الكاربون.يعني ذلك ان المجموعة التماثلية C_{2v} ، المجموعة الثانوية لكل من D_{2h} و D_{4h} ، تكون كافية ، وتحدد المناقشة التي تتبع ذلك باستخدام مستويين عموديين يعرفان مجموعة C_{2v} .



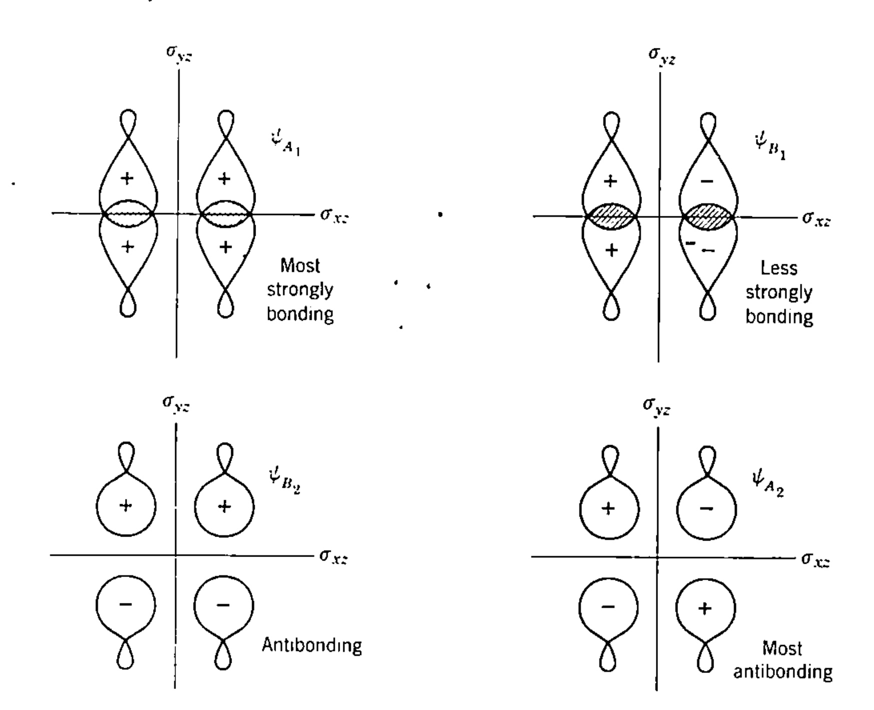
الشكل 7.8 مخطط يربط بين الاوربتالات لتكوين دايمر الاثلين . جهة اليسار : جزيئتا اثلين منفصلتان بدرجة بدرجة واسعة . المركز : جزيئتا اثلين متقاربتان بدرجة كافية لحدوث التداخلات المهمة . جهة اليمين : البيوتان الحلقي ، الترتيبات الالكترونية المطابقة لحالة استقرار كل مرحلة .

تتكون كل آصرة C-C من نوع π من تداخل اوربتالات $p\pi$ على ذرات الكاربون ويؤدي التداخل الموجب الى اوربتال تاصري ، يستقر بالطاقة $|\beta|$ ويحتوي على الكترونين ويوجد ايضاً الاوربتال مضاد الارتباط الفارغ الناتج من التداخل السالب ويكون غير مستقر بطاقة مقدارها $|\beta|$.حين تكون الجزيئتان من الاثلين بعيدتين عن بعضهما ، ويكون التداخل بينهما مهملاً ، ويعد مخطط مستوى الطاقة المبين في جهة اليسار من الشكل 7.8 مناسباً . تكون اوربتالات π التآصرية ومضادة التآصر منحلة . يتغير المخطط مع اقتراب جزيئات الاثلين وبدء التداخل بالطريقة المبينة في مركز الشكل 7.8



يمكن بسهولة فهم سبب التغيرات في الطاقة والقاعدة لرموز تماثل الاوربتالات بالاشارة الى الهياكل المصاحبة . ومن الواضح من مقارنة هذه الهياكل مع جدول خاصية C_{2v} ان للدوال المبينة المميزات التماثلية التي تحتاج اليها التمثيلات التي تم تعيينها اليها . ومع اقتراب جزيئات الاثلين بدرجة كافية لحدوث التداخل الجزيئي الداخلي ، فمن الواضح ان التداخل الموجب المشترك في ψ_A والتداخل السالب في ψ_B يسبب انحراف الطاقات ، كما هو مبين في الشكل 7.8

نعود الآن الى اوربتالات σ التي يجب ان تنتج لتكون الناتج الحلقي ، وقد رسمت هذه الاوربتالات تخطيطياً في الهياكل المبينة في ادناه .



تبين الجهة اليمنى من الشكل 7.8 الطاقات النسبية لاوربتالات σ بطريقة شبه كمية ، ويتضح ان طاقات الاوربتالات بالنسبة لبعضها البعض تتبع الدرجات النسبية للتداخل . وقد عدلت طاقاتها نسبة الى طاقات اوربتالات π لتأخذ تفسيراً وصفياً لحقيقة كون تداخلات σ اكبر من تداخلات π ، ولهذا تكون اواصر σ اقوى من أواصر π

يظهر البحث في الشكل 7.8 ، كما رسم الآن ، تناقضا كبير الاهمية. ويبين الشكل في هذه الصورة الحاضرة كل مرحلة من النظام ذات الترتيب الالكتروني الاوطأ طاقة ، اي في حالة استقراره . ولما كان المستويان التماثليان σ_{xz} و σ_{yz} موجودين باستمرار وموصلين جهة اليسار باليمين في الشكل 7.8 (او بالعكس) ، بشكل مهم نسبيا لتغيرات التداخل المختلفة ، وجب ان توجد علاقة نسبية مستمرة لاوربتالات كل نوع تماثلي ، وقد رسمت الخطوط الممثلة لهذه العلاقات النسبية . ويلاحظ ، على أية حال

ان اوربتال B_2 يغير طبيعته من اوربتال تآصري في جهة اليسار الى مضاد التآصر في جهة اليمين . لذلك يستقر الالكترونان اللذان يشغلان اوربتالاً ذا تماثل B_2 ، في النهاية ، في اوربتال مضاد التآصر ، حسب العلاقات النسبية المبينة للاوربتال ، وتتكون جزيئة البيوتان الحلقي في الحالة المهيجة عالية الطاقة بدلاً من تكونها في حالة الاستقرار . ومن

الممكن بعد ذلك أن تفقد طاقة . اشعاعياً اوبطريقة اخرى . وتصل الى حالة الاستقرار . لكن الغاية هي أن طاقة كافية للوصول الى حالة التهيج اولاً قد تكون لازمة في عملية التحول المتوافق . ان كمية الطاقة اللازمة كبيرة جداً بحيث لايمكن توفرها من التهيج الحراري . وهكذا . يجب أن يكون التفاعل « ممنوعاً حرارياً » . ويعد ذلك في توافق مع الحقيقة التجريبية في أن تكوين دايمر الاثلين ليعطي البيوتان الحلقي وتفاعلات جزيئية داخلية اخرى مشابهة للاوليفينات الاحادية لايحدث بسرعة مفيدة تحت التنشيط الحراري النقي . مع أنها مفضلة من ناحية الديناميكا الحرارية .

ومع أن المناقشة السابقة صحيحة بقدر ماتستمر وتؤدي الى مضمون مقنع لمصدر منع

تكوين دايمر الاثلين . من المفضل والممكن اجراء خطوة أبعد والحصول على فهم افضل لهذا النوع من المسائل . وكما اكدنا سابقاً في الفقرة 7.6 .يعد الوصف الاوربتالي المؤدي الى تعيين الترتيبات الالكترونية محدوداً وغير صحيح كلياً بحيث يكون قاعدة لفهم بنيات الجزيئات الالكترونية . وفي الغالب . من الضروري النظر بوضوح الى الحالات التي تنتج الترتيبات . وحين لاتشترك الانحلالات . يمكن بسهولة ايجاد تماثل الحالات بتكوين تمثيلات الناتج المباشر للاوربتالات المشغولة المختلفة . لنفعل ذلك الآن لحالات الطاقة الواطئة لكل من المواد المتفاعلة والنواتج في تفاعل تكوين دايمر الاثلين .

سنستعمل في هذه العملية الترقيم المختصر الذي أدخل سابقاً (الفقرة 7.6). حيث نقول بعد دخول الالكترون . ان اوربتال A_2 يمثل بالرمز a_2 ويمثل الالكترونان اللذان يشغلان هذا الاوربتال بالرمز $a_2{}^2$

يتمثل ترتيب الطاقة الواطيء لالكترونات π بتداخلين ضعيفين لجزيئات الاثلين وهو . كما هومبين في الشكل $7.8,\ a_1{}^2b_2{}^2$.ويلاحظ بسهولة ان تمثيل حاصل الضرب المباشر $A_1 \times A_1 \times B_2 \times B_2$ هو A_1 .

ويجب ان يكون $a_1{}^2b_2b_1$ هو الترتيب الاكثر استقراراً التالي . حيث يحدد بصورة فريدة حالة تماثل A_2 . والترتيب الاخر الوحيد ذو الاهمية هنا هو ذلك الذي يرتبط مباشرة مع ترتيب الحالة المستقرة لحاصل الضرب . وخاصة . ترتيب $a_1{}^2b_1{}^2$ الذي يعطي حالة ذات تماثل A_1 . وبطريقة مشابهة . نجد ترتيبات الناتج الواطئة والترتيبات التالية للواطئة . اضافة الى ترتيب الناتج الذي يرتبط مباشرة بترتيب الاستقرار للمواد المتفاعلة ، وتتمثل الحالات التي تعطيها كالاتي :

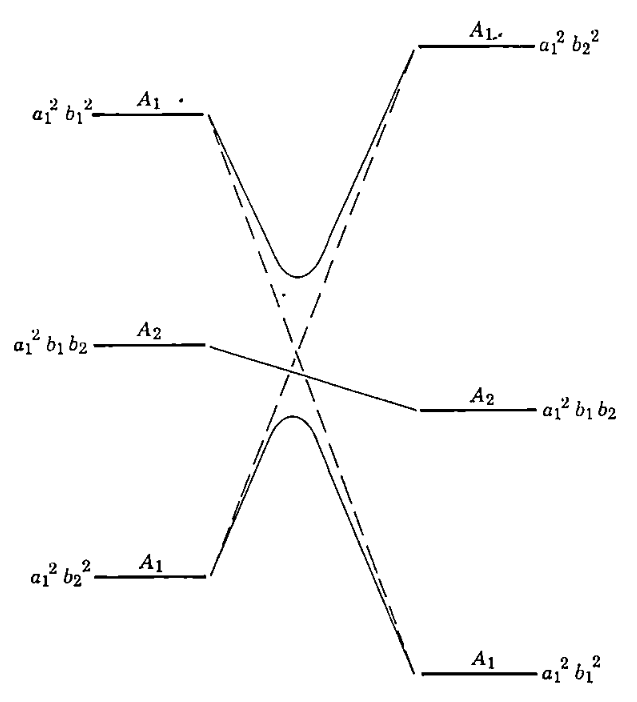
$$a_1{}^2 b_1{}^2 \rightarrow A_1$$

$$a_1{}^2 b_1 b_2 \rightarrow A_2$$

$$a_1{}^2 b_2{}^2 \rightarrow A_1$$

من الممكن الان رسم مخطط ارتباط بين الحالات ، كما هومبين في الشكل (7.9.) والمظهر المتعارض الذي يلاحظ هنا هو ان ارتباطات A_1 مع A_1 التي تبدو ناتجة من ارتباطات الاوربتال المباشر لايمكن ولاتحدث حقيقة بسبب مايسمى قاعدة عدم التقاطع (noncrossing rule) . ولايمكن للحالتين ذواتي التماثل نفسه ان تتقاطع ، بطريقة مشار اليها بالخطوط المتقطعة ، بسبب التنافر الالكتروني . وعوضاً عن ذلك ، كلما اقتربتا ابتعدتا بعضها عن البعض الاخر بحيث ترتبط حالات A_1 الواطئة على كل جهة بعضها مع البعض الآخر ، كما هومبين بالخطوط الكاملة . ويتشابه تداخل التنافر في جوهره مع ذلك الذي يشتمل عليه تداخل الترتيب في النفثالين ، كما هومبين في الفقرة (7.6) . وفي الحقيقة ، لاتعد قاعدة عدم التقاطع اكثر من شيء خاص لكنها مثال مباشر لتداخل الترتيب .

ويتضح من الشكل (7.9) ان تكوين الدايمر المنشط حرارياً – اي ان عملية حالة الاستقرار الى حالة الاستقرار – يكون ممنوعاً بحاجز اساس للطاقة . نصل بذلك الى الاستناج نفسه كالسابق . وخاصة . ان التفاعل الحراري يكون ممنوعاً . لكن الشكل (7.9) يدلنا على شيء ما اكثر . يلاحظ انه اذا هيجت احدى الجزيئات المتفاعلة ضوئياً . بحيث ينتج نظام محتوعلى جزيئتين متفاعلتين في حالة تهيجه الاولى ذات تماثل A_2 . فقد يتقاطع مباشرة . بدون اي تهيج الكتروني ابعد . الى حالة التهيج الاولى للناتج . ذات تماثل A_2 ايضا . وهكذا . يكون التفاعل مسموحاً كيموضوئيا . ومع ان هذا الاستناج يمكن الحصول عليه من الشكل (7.8) ، لكنه مبين بصورة اكثر وضوحاً وبطريقة معينة في الشكل (7.9) ومن الحقائق التجريبية ان التكوين الداخلي الجزيئي لدايمرات الاوليفين من النوع الذي ندرسه يحدث بسرعة جيدة بواسطة التشعيع (irradiation) .



الشكل 7.9 مخطط الارتباط للحالات الالكترونية في تفاعل تكوين دايمر الاثلين . اليسار : لالكترونات π في في جزيئتي اثلين . اليمين : لالكترونات σ الجديدة في جزيئة البيوتان الحلقي

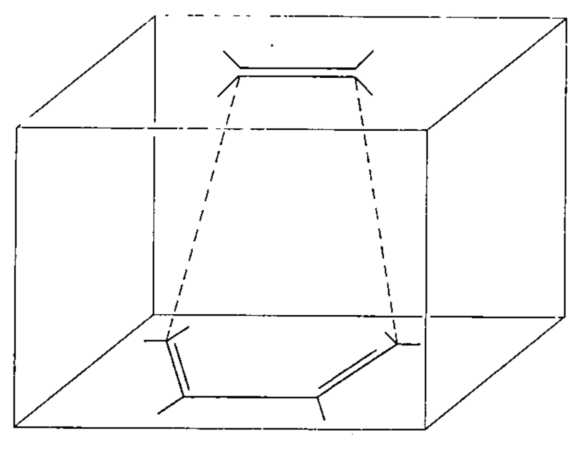
تفاعل Diels-Alder :

يوضح هذا التفاعل في ابسط اشكاله ، كالاتي :

(7.8-2)

تشير القيم التجريبية الى ان هذا التفاعل يحدث حرارياً تحت ظروف معتدلة (غالباً عند درجات حرارة اقل من صفرمئوية) ، ظاهرياً بطريقة توافقية ، وانه لايعجل ، بصورة عامة بالتشعيع بالضوء المرئي اوفوق البنفسجي .

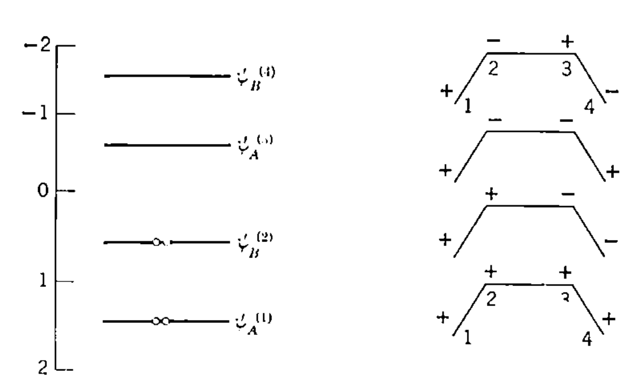
لغرض حدوث التفاعل المتوافق يجب ان يقترب الداين والاوليفين من بعضهما بالطريقة المبينة في الشكل (7.10) .



الشكل 7.10 الترتيب اللازم لتفاعل Diels-Alder المتوافق .

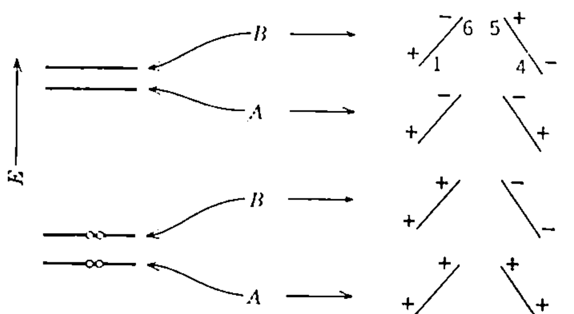
وفي هذا الترتيب يكون عنصر التماثل الوحيد الباقي بدون تغير هو مستوي التماثل العمودي على الاصرة الاحادية في الدايين وعلى الاواصر الثنائية في الاوليفينات الاحادية المتفاعلة والناتجة . ويجب الان تصنيف جميع الاوربتالات التي تتغير خلال التفاعل بالنسبة الى عنصر التماثل هذا . ومن الواضح ان التحليل هنا يكون مشابهاً للتحليل المستعمل في تفاعل تكوين دايمر الاثلين ويمكن تقديمه باسلوب اقل منطقياً .

سيسأل التلميذ في التمرين (7.2) لبيان الاوربتالات الجزيئية من نوع π للبيوتاداايين التي تاخذ الاشكال والطاقات النسبية المبينة في ادناه . تكون رموز التماثل نسبية للمستوي العمودي . تعني A متماثلاً و B مضاد التماثل .

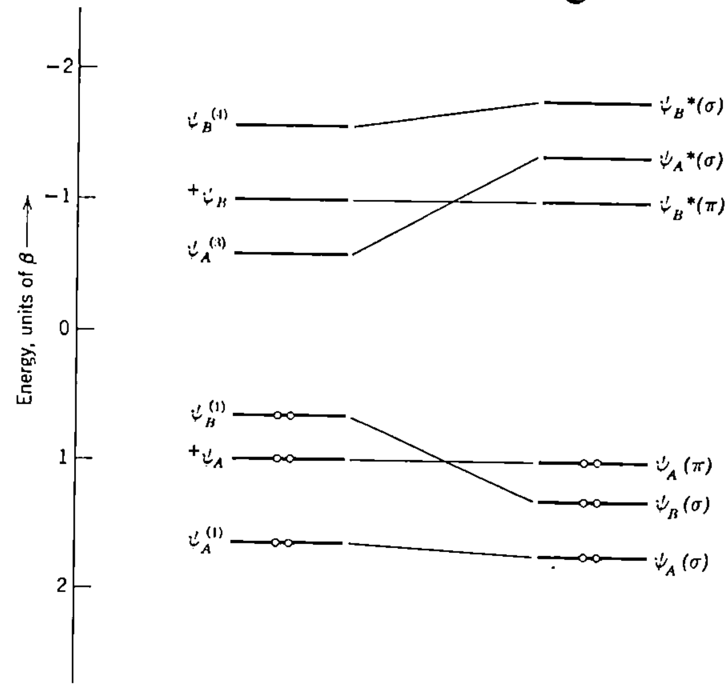


تكون الاوربتالات التآصرية لاواصر π لكل من المواد المتفاعلة والاوليفينات الاحادية الناتجة ذات تماثل A وتكون الاوربتالات مضادة الارتباط ذات تماثل B

واخيراً ، تكون تماثلات اوربتالات σ الجديدة بين الازواج الذرية 1, 6 و 4, 5. وطاقاتها النسبية كالاتي :

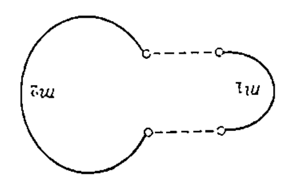


يلخص الشكل 7.11 جميع الشرح السابق للتماثلات الاوربيتالية وطاقاتها النسبية . ويلاحظ من المخطط النسبي الاوربيتالي هذا ان جميع الاوربيتالات التآصرية المملوءة في المواد المتفاعلة ترتبط مع الاوربيتالات التآصرية المملوءة في حالة استقرار الناتج ، وهكذا ، فان توقع كون التفاعل مسموحاً حرارياً . يتوافق مع التجربة



الشكل 7.11 مخطط العلاقة النسبية لتفاعل Diels-Alder تكون اوربتالات $^+\psi_A$ $^+\psi_B$ على جهة اليسار للاثلين في حين تكون بقية الاوربتالات على الجهة نفسها للبيوتاد يين والاوربتالات على جهة اليمين هي للناتج .

بصورة عامة . يمكن بيانان للاوليفينين الـكترونات m_1 m_2 و π . يقتربان مـــن بعضهما لتكوين اوليفين حلقي له π $(m_1 + m_2 - 4)/2$ من اواصر π: كما هومبين في ادناه . ويكون التفاعل مسموحاً حرارياً حين $m_1 + m_2 = 4n + 2$ (مثل $4 + 2 = 6$ في حالة تفاعل Diels-Alder) . وعلى العكس حيـن يكون $m_1 + m_2 = 4n$ (مثل $2 + 2 = 4$ لتكوين دايمر الاثلين) يكون التفاعل ممنوعا حراريا لـكنه مسمـــوح كيموضوئياً . وللشرح على وفق هذا التصميم ينبغي الاستعانة بمقالة Woodward و Hoffmann .



تكوين الحلقة بالتفاعل ضمن الجزيئة : التحول مابين بيوتادايين –

Intramolecular Cyclization: the Butadiene-Cyclobutene Interconversion

يهيىء التحول الجزيئي الداخلي للسلسلة المفتوحة ، بولين polyene متقارن الى اوليفين حلقي اقل بزوج واحد من الكترونات π ، وهذا مثال آخر للتفاعلات حسب قواعد الاختيار . وابسط هذه الامثلة هو التحول مابين بيوتادايين – بيوتان الحلقي .

$$\text{butadiene} \rightleftharpoons \text{cyclobutene} \qquad (7.8\text{-}3)$$

في حين هناك . بصورة عامة . التفاعل الآتي :

while in general we have the following reaction:

$$C{=}C{-}(=)_{n-2}{-}C{=}C \rightleftharpoons \text{ring: } C{-}(=)_{n-1}{-}C,\ C{-}C \qquad (7.8\text{-}4)$$

عند اجراء تفاعل مثل 7.8-3 حرارياً مع 1,4ـ بيوتادايين المعوض ، تكون الكيمياء الفراغية محددة جداً . وهكذا ، نحصل على :

120° (7.8-5)

حيث ان CH_2 او COOR . لكن ليس

or

لاتعد الاعاقة توضيحاً كافياً لأن الايسومر الثاني يكون معوقاً فراغياً مثل او أفضل من الايسومر الذي تم الحصول علية . كذلك للمجموعتين CH_3-COO مميزات حث inductive مختلفة تماماً بحيث يتضح ان عملية التفاعل تعتمد على الخصائص الملازمة لانظمة الاوليفين .

(a) Conrotatory

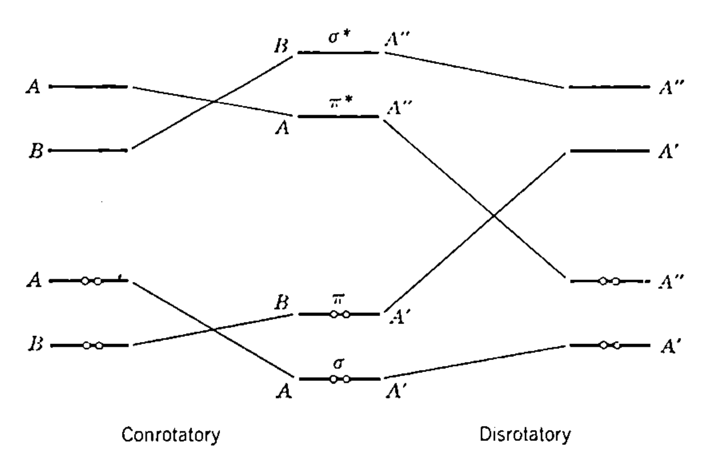
(b) Disrotatory

(c) Disrotatory

الشكل 7.12 الدوران المتحد ٬الدوران الممنوع لفتح الحلقة .

يتكون الناتج الذي يتم الحصول عليه من تفاعل 7.8-5 عن كسر / اعادة الترتيب الدوراني للآصرة المتوافقة . كما هو مبين في الشكل 7.12a . في هذه العملية يكون الدوران في الاتجاه نفسه . لهذا تسمى العملية بدوران المتحد *con*rotatory . وتؤدي العمليات المبينة في الشكلين 7.12b و 7.12c الى الايسومرات الهندسية الاخرى التي لاتكون أي مجال ذو اهمية في التفاعل الحراري . وتشتمل العمليات الاخيرة دورانات باتجاهات متعاكسة ولهذا تسمى بالدوران الممنوع disrotatory . ويمكن جمع النتائج العملية جمعاً متقناً بالقول ان فتح الحلقة مسموح حراريا لعملية الدوران المتحد وممنوع حرارياً لعملية الدوران الممنوع . والآن نبحث عن تفسير لهذه الملاحظات البسيطة التي تلفت النظر .

في عمليات الدوران الممنوع . يمتلك النظام عنصر تماثل واحد لم يتغير . وهو المستوي العمودي على هيكل ذرات الكاربون . وفي عملية الدوران المتحدنمثل المحور C_2 عنصر التماثل الذي لم يتغير وهو المنصف للاصرة الثنائية الاصلية . والمجاميع التماثلية المهمة هي C_2 و C_s على التوالي . ويجب ان تكون الدوال الموجية في كل حالة متماثلة A' او A او مضادة التماثل B او A'' لعملية التماثل المناسبة . ويبين الشكل 7.13 ارتباطات التماثل الاوربتالي في الحالتين . وينبغي ان تكون التماثلات والطاقات النسبية للاوربتالات اثباتاً بدون توضيح أبعد . وقد اعطيت الطاقات والتماثلات لاوربتالات π في البيوتادايين في الصفحة 186



الشكل 7.13 مخطط العلاقة النسبية الاوربتالي لانفتاح الحلقة الناتج عن الدوران المتحد والدوران الممنوع في البيوتانات الحلقية .

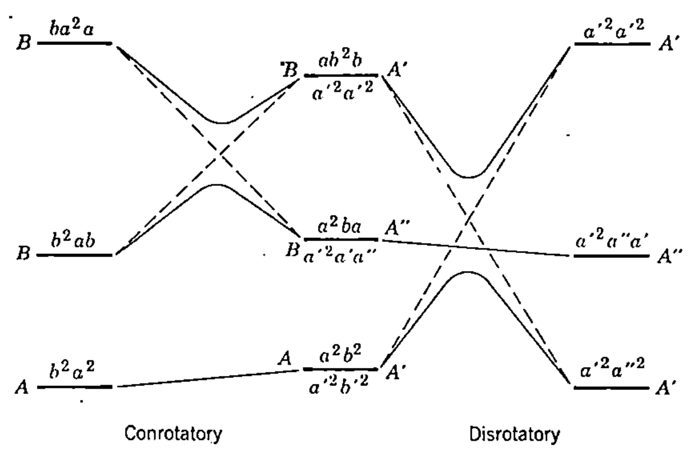
يبين الشكل ؟ ان في انفتاح الحلقة بالدوران المتحد تر تبط الاوربتالات التآصرية باوربتالات تآصرية فقط . وهكذا . ينبغي ان يكون التفاعل مسموحاً حرارياً . على عكس ذلك . في انفتاح الحلقة الممنوع دورانياً . لايمكن للناتج ان يتكون في حالة الاستقرار بسبب ارتباطات الآواصر بالاوربتالات مضادة الارتباط وينبغي ان تكون مثل هذه العملية ممنوعة حرارياً . مرة اخرى يعد ذلك توافقاً مع التجربة .

واخيراً . لننظر الى الحالة المطابقة لمخطط الارتباط . كما هومبين في الشكل 7.14 وفي بناء ذلك تستخدم قواعد حاصل الضرب المباشر :

$$\left.\begin{aligned} A \times A &= A \\ B \times B &= A \\ A \times B &= B \end{aligned}\right\} \text{for } C_2$$

$$\left.\begin{aligned} A' \times A' &= A' \\ A'' \times A'' &= A' \\ A' \times A'' &= A'' \end{aligned}\right\} \text{for } C_s$$

يؤكد هذا المخطط الاستنتاج السابق . القاضي بان انفتاح الحلقة المتحد دورانياً مسموح حرارياً وان الانفتاح الممنوع بدورانياً ممنوع حرارياً . ويبين ايضاً ان جزيئة البيوتان الحلقي المهيجة يمكن ان يحدث لها انفتاح حلقة مسموح من النوع الدوراني الممنوع لكن من غير المحتمل ان يحدث لها الدوران المتحد .



الشكل 7.14 مخطط العلاقة النسبية للحالة لانفتاحات الحلقة من نوع الدوران المتحد والدوران الممنوع في البيوتانات الحلقية .

ومن الممكن توسيع النتائج التي تم الحصول عليها الى الحالة العامة للاوليفين المتقارن الحلقي ذي العدد m من الكترونات π (مثل الهكسادايين الحلقي $m=4$) الذي

ينفتح الى سلسلة مستقيمة من متعدد الاوليفين ذي العدد $m + 2$ من الكترونات
π (سداسي ترايين) . والذي منها وجدت القواعد الآتية . وللعدد $(n = 0, 1, 2, \ldots)$
$m = 4n + 2$ يكون انفتاح الحلقة (او انغلاقها) دورانياً متحداً حرارياً ودورانياً ممنوعاً
كيموضوئيا (كما لاحظنا حين تكون $n = 0$) في حين ان للعدد $(n = 1, 2, \ldots)$
$m = 4n$ يكون التفاعل دورانياً ممنوعاً حرارياً وكيموضوئياً دورانياً متحداً . وللشرح الأبعد
انظر الى مقالة Woodward and Hoffmann

تمارين

7.1 اشتق النتائج المعطاة في الجدول 7.1 لأي من الانظمة غير
C_3H_3 و C_6H_6

7.2 بين ان للبيوتادايين [الذي قد يعامل بشكل ترانز– مستوي (C_{2h})
او سز – مستوي (C_{2v})] . اوربتالات جزيئية اربعة تمتلك الطاقات
$1.62\beta,\ 0.62\beta,\ -0.62\beta$, and -1.62β, المتمركزة تساوي $0.48\,|\beta|$
ورتب آصرة π هي 0.90 and 0.45

7.3 تهيىء الجزيئات الاتية تدريبا اضافياً لاستعمال تقريب هوكيل على
الهيدروكاربونات . ويعطى في كل حالة رتب آصرة π والطاقة المتمركزة
بوحدات $|\beta|$) ودليل (T) فيما اذا كان للجزيئة حالة استقرار ثلاثية.

1.21(T)

2.25

1.15(T)

1.66

2.47

1.25(T)

1.30

2.38

1.21

4.51

1.95

2.68(T)

0.96

3.07

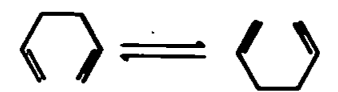
1.46

7.4 اكتشف حديثاً رباعي مثيل الايثان[P. Dowd,J.Am.Chem.Soc.92,1067(1970)]
ماذا يفترض حساب هوكيل البسيط عن طاقته غير المتمركزة ورتب الآصرة ومضاعف البرم وتوزيع الالكترونات غير المزدوجة (اذا وجدت) ؟

H_2C CH_2
C
|
C
H_2C CH_2

7.5 اختبر تحديدات التماثل على تفاعل ايون الاليل السالب مع جزيئة اثلين لتكوين ايون سايكلوبنتادايينيل السالب. واذا كان التفاعل غير مسموح حراريا، اي المواد المتفاعلة – ينبغي ان يكون احادي التهيج للتفاعل الكيموالضوئي المسموح .

7.6 يعد اعادة ترتيب كوب (Cope) كالآتي



اجر تحليل التماثل المناسب لبيان ان ذلك مسموح حراريا .

الفصل الثامن

الاوربتالات المهجنة والاوربتالات الجزيئية للجزيئات من نوع AB_n

Hybrid Orbitals and Molecular Orbitals for AB_n-Type Molecules

8.1 مقدمة

وردت في الفصل السابع نظرية الاوربيتال الجزيئي وشرحت بالتأكيدعلى تطبيقهـا على الانظمة العضوية حيث تمتد انظمة π على الهياكل المستوية المكونة للجزء الاكبـــر من المسألة . اذا لم تكن جميعها .

في صنف آخرواسع جداً للانظمة الجزيئية تحاط الذرة المركزية ، A ، بتجمـــع n من الذرات الاخرى ، B_n, B_bC_{n-b}, $B_bC_cD_{n-b-c}$ ، الـــــخ.

وجميعها مرتبطة مع الذرة المركزية وليس بعضها مع البعض الآخر. ويشتمل هذا الصنف على جميع المعقدات التناسقية احادية المركز ، والمعقدات متعددة المراكز التي تهمل فيها تداخلات فلزمع فلزالمباشرة ، وجميع ايونات اوكسو oxo السالبة مثل NO_3^- و SO_4^{2-} وجميع الهاليدات والاكاسيدوالكبريتيدات الجزيئية الخ . مثل BF_3، PF_5، SF_4 XeF_4، SO_3، OsO_4 و PCl_3S .

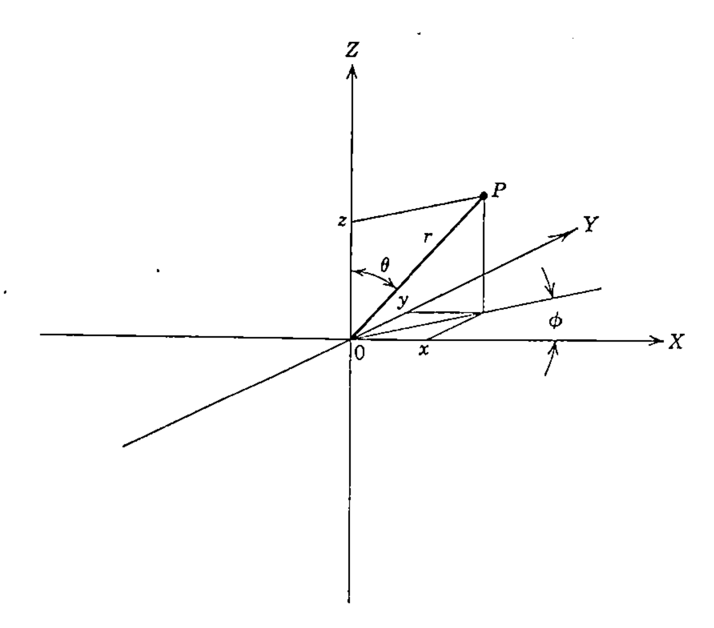
سنشرح في هذا الفصل الدراسات التماثلية المعتمدة على نظرية الاوربيتال الجزيئي كما لوكانت متخصصة لمثل هذه الجزيئات وكذلك فرضيات التماثل لتكوين الاوربيتال المهجن للتآصرفي مثل هذه الجزيئات . ومن المناسب ان نبدأ بشرح الاوربيتالات الجزيئية للذرة A ومن ثم نعود الى تساؤل الاوربيتالات الجزيئيـة لهذا النوع مـــن الجزيئـــات.

8.2 الخواص التحولية للاوربتالات الذرية :

تستنتج مجموعة التماثل التي قد تعود اليها الجزيئة $A(B, C, \ldots)_n$ من ترتيب الذرات المرتبطة . ولما كانت الذرة A فريدة ، وجب ان تقع على جميع مستويات ومحـــاور التماثل . لذلك يجب شرح وتصنيف الاوربيتالات ، التـي تستعملها ذرة A

لتكوين اواصر (...,A-(B,C . بدلالة التجمع من عمليات التماثل الناتجة عن هذه المحاور والمستويات – اي ، بدلالة التماثل الكلي للجزيئة . وهكذا ، يكون الغرض الاول من عملنا اختبار الدوال الموجية للاوربيتالات الذرية وأخذ بنظر الاعتبار خواصها (تماثلها) التحوّلية تحت العمليات المختلفة التي تكوّن مجموعة النقطة للجزيئة $A(B,C,\ldots)_n$

تعرف بالضبط الدوال الموجية لذرة الهيدروجين ، وهي دوال الاحداثيات الفراغية الثلاثية للالكترون وتاخذ ابسط اشكالها عند اختيار هذه الاحداثيات لتكون الاحداثيات القطبية المبينة في الشكل (8.1) بالارتباط مع الاحداثيات الديكارتية . تكون النقاط عند x و y و z في الاحداثيات الديكارتية مثبتة بمقدار r والمسافة نصف قطرية OP من مركز النظام الاحداثي (تعد موجبة دائماً) و θ ، الزاوية بين المحور z والخط OP ، و ϕ ، الزاوية بين المحور x ومسقط OP على المستوي xy



شكل 8.1 مخطط يبين علاقة الاحداثيات القطبية r, θ, ϕ مع الاحداثيات الديكارتية للنقطة P .

تكون جميع الدوال الموجية للالكترون في ذرة الهيدروجين بشكل نواتج لدالتين : هناك اولاً دالة نصف قطرية ، $R(n, r)$ تعتمد على عدد الكم الاساس ، n ، والاحداثي r . ومن ثم هناك الجزء الزاوي $A(\theta, \phi)$ الذي يكون غير معتمد

على كل من n و r لكنه دالة للزاويتين θ و ϕ . ويفترض ان كلاً ءمن $R(n, r)$ و $A(\theta, \phi)$ تجعلان قياسيتين* الى وحدة واحدة بصورة مستقلة ، اي ان :

$$\int_0^\infty [R(n, r)]^2 r^2 \, dr = 1$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi [A(\theta, \phi)]^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

ومن ثمّ يجعل حاصل ضربهما ، الدالة الموجية الكاملة للاوربيتال ، معدلاً الى وحـــدة واحدة .

وبسبب انعدام وجودعملية تماثلية يمكنها ان تغيّر قيمة $R(n,r)$ ، لانحتاج الى أخذ الدوال الموجية نصف القطرية بنظر الاعتبار أبعد من ذلك . وتعمل عمليات التماثل على تغيير الدوال الموجية الزاوية ، وهكذا ، سنختبرها الآن بتفصيل اكثر . ينبغـــــي ان يلاحظ انه مادامت $A(\theta, \phi)$ لاتعتمد على n ، تكون الدوال الموجية الزاوية لجميع الاوربيتالات ، من s و p و d وغيرها ، هي نفسها ، بغض النظرعن عددكم الاساس للغلاف الذي تعود اليه . ويبين الجدول 8.1 الدوال الموجية الزاوية لاوربيتـالات s, p, d و f .

فـــي المثال المبين في نهاية الفقرة 5.2 ، لوحظ ان اوربيتال p ذا الاعتمـاد الزاوي على $\sin \theta \cos \phi$ يسمى p_x لان للدالة $\sin \theta \cos \phi$ الخواص التحوّليـــة نفسها كما يفعل الاحداثي الديكارتـي x . عند هذه النقطة سنشرح الخواص التحوّليـــة

وكذلك ترقيم الاوربيتالات المختلفة ، شرحاً كاملاً . ولعمل ذلك ، يجب ان نعرف ان احداثيات النقطة x و y و z (الشكل (8.1)تعود الى احداثياتها القطبية بالطريقـــة الآتية .

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$
$$y = r \sin \theta \sin \phi \qquad (8.2\text{-}1)$$
$$z = r \cos \theta$$

تعني هذه العلاقات انه مادام x يساوي $\sin \theta \cos \phi$ مضروباً بثابت ، لايتغيربـأي تحوّل من النوع الذى يحدث في مجموعة النقطة ، وجب ان يتحول $\sin \theta \cos \phi$

* ينبغي التذكر ان العنصر التفاضلي للحجم في الاحداثيات القطبية هو $r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi$.

بالطريقة نفسها كما يفعل x . وعلى هذا الاساس يكون تعيين الرموز السفلية x, y و z لاوربيتالات p واضحاً .

الجدول **8.1** الدوال الموجية الزاوية $A(\theta, \phi)$. لاوربيتالات **s, p, d** و f (قياسية الى وحدة واحدة) .

ORBITAL			$A(\theta, \phi)$	
LETTER TYPE	FULL POLYNOMIAL[a]	SIMPLIFIED POLYNOMIAL	NORMALIZING FACTOR	ANGULAR FUNCTION
s			$\frac{1/\sqrt{\pi}}{2}$	
p	z		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\cos\theta$
	x		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\phi$
	y		$\frac{\sqrt{3/\pi}}{2}$	$\sin\theta\sin\phi$
d	$2z^2 - x^2 - y^2$	z^2	$\frac{\sqrt{5/\pi}}{4}$	$(3\cos^2\theta - 1)$
	xz		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
	yz		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{2}$	$\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
	$x^2 - y^2$		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos 2\phi$
	xy		$\frac{\sqrt{15/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\sin 2\phi$
f[b]	xyz		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi$
	$x(z^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin\theta\cos\phi(\cos^2\theta - \sin^2\theta\sin^2\phi)$
	$y(z^2 - x^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin\theta\sin\phi(\cos^2\theta - \sin^2\theta\cos^2\phi)$
	$z(x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi$
	$x(5x^2 - 3r^2)$	x^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin\theta\cos\phi(5\sin^2\theta\cos^2\phi - 3)$
	$y(5y^2 - 3r^2)$	y^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$\sin\theta\sin\phi(5\sin^2\theta\sin^2\phi - 3)$
	$z(5z^2 - 3r^2)$	z^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$5\cos^3\theta - 3\cos\theta$

[a] [illegible]

[b] انظر الملحق V للشرح الاوسع عن اوربيتالات f .

كذلك قد يستنتج ترقيم اوربيتالات d و f باستخدام العلاقات 8.2-1 كما هو مبين في الامثلة الآتية :

$$(1)\ \sin^2\theta\sin 2\phi = 2\sin^2\theta\sin\phi\cos\phi$$
$$= 2(\sin\theta\cos\phi)(\sin\theta\sin\phi)$$
$$= 2(x/r)(y/r) = (2/r^2)xy$$
$$= \text{constant}\cdot xy$$

$$(2)\ 3\cos^2\theta - 1 = 3\cos^2\theta - \cos^2\theta - \sin^2\theta$$
$$= 2\cos^2\theta - \sin^2\theta$$

Now

$$(x/r)^2 = \sin^2\theta\cos^2\theta$$
$$(y/r)^2 = \sin^2\theta\sin^2\phi$$

hence

$$(1/r^2)(x^2+y^2) = \sin^2\theta(\sin^2\phi + \cos^2\phi)$$
$$= \sin^2\theta$$

لهذا يمكن ان نكتب

$$3\cos^2\theta - 1 = 2(z^2/r^2) - (1/r^2)(x^2+y^2)$$
$$= \text{constant}\cdot(2z^2 - x^2 - y^2)$$

وهكذا . يجب ان يكتب اوربيتال d الذي تساوي دالته الى ثابت مضروباً بالكمية $3\cos^2\theta - 1$ على شكل $d_{2z^2-x^2-y^2}$. ونظراً لتحول z^2 و x^2+y^2 في معظم المجاميع بالطريقة نفسها . فان $2z^2 - x^2 - y^2$ يتحول بالطريقةنفسها مثل z^2 ويستخدم الترقيم المختصر d_{z^2} .

$$(3)\ \sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi = \sin^2\theta\cos\theta(2\sin\phi\cos\phi)$$
$$= 2(\sin\theta\cos\phi)(\sin\theta\sin\phi)\cos\theta$$
$$= 2\ .\ x\ .\ y\ .\ z$$

لذلك يسمى اوربيتال f ذوالدوال الموجية المبينة في اعلاه f_{xyz} . لكون الرقم السفلي متعدد الحدود لرمز الاوربيتال دالاً على ان الاوربيتال يتحول بالطريقة نفسها مثل الرقم السفلي . يمكن ان نجد في الحال الخواص التحولية لاي اوربيتال في الذرة يقع عند مركز النظام الاحداثي بالبحث عن الرقم السفلي في العمود المناسب على جهة اليمين لجدول الخاصية . اذا كان الاوربيتال من نوع p او d . ويتحول اوربيتال s دائماً بحسب التمثيل المتماثل كلياً . اذ ليس له اعتماد زاوي .ولاوربيتالات f . لاتعطي

جداول الخاصية الاعتيادية المعلومات المرغوبة مباشرة ، لان اوربيتالات f لاتستعمل بدرجة كافية غالباً . وعلى أية حال ، يمكن اجراء تعيين كل f اوربيتال الى التمثيل المختزل المناسب لاية مجموعة عند الحاجة . لنأخذ ، مثلاً ، اوربيتال f_{xyz} في المجموعة D_{2h} ، تتحول الدالة xyz الى $+1$ مضروبة في نفسها بالعمليات $E, C_2(z)$ و $C_2(x)$ و $C_2(y)$ ولكن الى -1 مضروبة في نفسها بالعمليات $i, \sigma(xy), \sigma(xz)$ و $\sigma(yz)$ ، وهكذا ، تكون القاعدة لتمثيل A_u . وفي الفقرات القادمة لن نشرح بالتفصيل اوربيتالات f ، لكننا نؤكد ان اشتراكها لايحتاج الى قواعد جديدة .

وهذا مثال على استخدام جداول الخاصية مباشرة لاوربيتالات p و d ، نأخذ بنظر الاعتبار ذرة الفسفور في PCl_3 . وبالبحث في جدول الخاصيةعن مجموعة C_{3v} نعلم في الحال ان اوربيتالات الفسفور تعود الى التمثيلات الآتية :

$$A_1: s, p_z, d_{z^2}$$
$$A_2: \quad \text{لايوجد}$$
$$E: (d_{xy}, d_{x^2-y^2})\ (d_{xz}, d_{yz}), (p_x, p_y)$$

ينبغي التذكرعند القول أن اوربتال معين اومجموعة من الاوربتالات « تعود » الى تمثيل غيرمختزل معين ، يعني أنه القاعدةلهذا التمثيل غير المختزل .

اشار الشرح السابق لخواص الاوربتالات الذرية التماثلية بوضوح الى الاوربتالات احادية الالكترون في ذرة الهيدروجين . لكن القواعد يمكن تطبيقها في معالجة الذرات متعددة الالكترونات، وقد تكتب الدوال الموجية لهذه الذرات على شكل حواصل ضرب الدوال الموجية احادية الالكترون . ونكتب لكل الكترون في الذرة متعددة الالكترونات دالة موجية مكونة من دالة زاوية وهي نفسها مثل الدالة الزاوية للالكترون المشابه في ذرة الهيدروجين ، ودالة نصف قطرية تختلف عن الدالة نصف القطرية التي يمتلكها الالكترون في ذرة الهيدروجين بسبب تأثيرات الحجب shielding والتنافر بين الالكترونات . والنقطة المهمة هي أنه نظراً لكون الخواص الزاوية للالكترون في الذرة متعددة الالكترونات الخواص نفسها كما لخواص الكترون الهيدروجين المطابقة . فان الخواص التماثلية للدوال الموجية احادية الالكترون المستعملة لبناء الدوال الموجية الكلية للذرات لها الخواص التحولية نفسها للدوال الموجية احادية الالكترون البسيطة والدقيقة التي يتم الحصول عليها بحل المعادلة الموجية لذرة الهيدروجين .

8.3 خطط التهجين لاوربتالات σ : Hybridization Schemes for σ Orbitals

من السهولة توضيح هذا الموضوع مباشرة بمثال نموذجي بسيط نسبياً . هو حالة التهجين رباعي السطوح نود أن نعلم أي الاوربتالات الذرية ، على الذرة A في الجزيئة رباعية السطوح AB_4 ، اللازمة لبناء التجمع من اوربتالات σ الاربعة على الذرة A التي تكون قصوصها موجهة الى الذرات B ، أي باتجاه قمم رباعي السطوح يكون هذا التجمع من الاوربتالات الاربعة القاعدة لتمثيل المجموعة التماثلية للجزيئة ، وتكون المجموعة في هذه الحالة Td يمكن تمثيل كل مهجن بموجة يؤشر الى الاتجاه المناسب وترقم هذه الموجهات r_1, r_2, r_3, r_4 كما هو مبين في التشكل 8.2 لنعمل الآن على ايجاد خاصيات التمثيل التي تكون قاعدتها هذا التجمع من الموجهات

وبتطبيق العملية المطابقة ، نحصل على

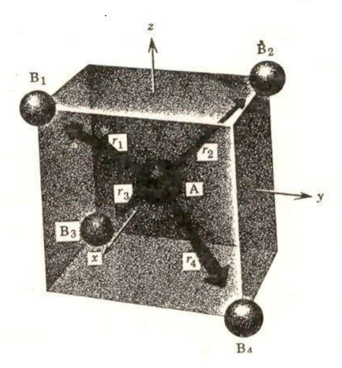
$$\begin{aligned}
r_1 &\to r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4 \\
r_2 &\to 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4 \\
r_3 &\to 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4 \\
r_4 &\to 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4
\end{aligned}$$

تكون مصفوفة المعاملات على جهة اليمين مصفوفة وحدة ذات البعد 4 ولهذا $\chi(E) = 4$

اذا ادرنا تجمع الموجهات بمقدار $2\pi/3$ (حول المحور C_3 الذي يتطابق مع r_1 ، نحصل على :

$$\begin{aligned}
r_1 &\to r_1 + 0r_2 + 0r_3 + 0r_4 \\
r_2 &\to 0r_1 + 0r_2 + r_3 + 0r_4 \\
r_3 &\to 0r_1 + 0r_2 + 0r_3 + r_4 \\
r_4 &\to 0r_1 + r_2 + 0r_3 + 0r_4
\end{aligned}$$

تساوي خاصية المصفوفة ذات المعاملات $\chi(C_3)$ الى 1



شكل 8 2 التجمع من الموجهات r_1, r_2, r_3 و r_4 الممثلة لاوربتالات σ المهجنة الاربعة التي تستعملها الذرة A للارتباط بذرات B الاربع في جزيئة AB_4 رباعية السطوح

وبالاستمرار على الطريقة نفسها مع C_2 وS_4 وσ_d نحصل على التجمع الآتي من الخاصيات للتمثيل الناتج :

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{tetra}	4	1	0	0	2

وبالاشارة الى جدول خاصية T_d يتضح ان هذا التمثيل ليس من ضمن التمثيلات غير المختزلة لكن يمكن اختزاله بالطريقة الآتية :

$$\Gamma_{tetra} = A_1 + T_2$$

يعنى ذلك ان الاوربتالات الذرية الأربعة التى اتحدت لتكوّن تجمعا من اربعة اوربتالات مهجنة يجب اختيارها لتشتمل على اوربتال واحد ذي تماثل A_1 وتجمع من ثلاثة اوربتالات تعود الى تمثيل T_2 . يدل أيضا جدول الخاصية على وقوع الاوربتالات الذرية للذرة A في هذه الاصناف كالآتي :

اوربتالات A_1	اوربتالات T_2
s	(p_x, p_y, p_z)
	(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})

لذلك قد يكون التجمع من الاوربتالات المهجنة sp^3 او sd^3(اذ يعني d^3 . بالطبع . اوربتالات d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} وليس غيرها) . ومن وجهة النظر التماثلية ليس هناك اختلاف بين مهجنات sd^3 و sp^3 .

وبسبب امتلاك مهجنات A وAB_4الخواص التماثلية نفسها بالضبط . فمن المستحيل لأية ذرة A في جزيئة AB_4 رباعية السطوح استعمال أحد التجمعين بصورة نقية . وانما نستخدم دائما مزيجا من الاثنين . وفي حالات عديدة ، تؤدي الاسباب الاخرى المعتمدة على معرفة او تعيين طاقات الاوربتالات المختلفة الى الاعتقاد بأن اسهام أحد التجمعين يكون ذا سعة صغرى اومهملاًكليا . فمثلا ، يمكن للكاربون ان يكوّن تجمعا من

اوربتالات sp^3 المهجنة باستخدام اوربتالات $2s$ و $2p$. وأكثر اوربتالات d استقراراً ، أي الأوطأ طاقة ، هي اوربتالات $3d$ ، وهكذا ، فان أكثر اشكال مهجنات sd^3 استقراراً تتكون من اوربتالات $2s$ و $3d_{xy}$ و $3d_{xz}$ و $3d_{yz}$. وعلى أية حال ، تقع اوربتالات $3d$ في الكاربون عند 230 كيلوسعرة لكل مول أعلى من اوربتالات $2p$. ولأجل أن تكون الأواصر المتكونة عن تجمع مهجنات sd^3 أكثر استقرارا من التجمع المستخدم لمهجنات sp^3 تكون كل آصرة sd^3 $170 \sim \frac{230}{4} \times 3$ كيلوسعرة لكل مول أقوى من كل آصرة sp^3 ، ان

ذلك مستحيل تماماً . ويمكن ان نتأكد أن الكاربون لايستعمل تجمع sd^3 . في الحقيقة . تكون اوربتالات $3d$ عالية الطاقة نسبة الى اوربتالات $2p$ ان من غير المحتمل ان يكون حتى الاستخدام الجزئي لهذه الاوربتالات ذا أهمية ، وهكذا ، يمكن القول بصورة صحيحة ان الكاربون (وأي عنصر آخر في الدورة القصيرة الأولى ، الليثيوم الى الفلور) يكوّن تجمعا من اربع أواصر رباعية السطو ح موجهة باستخدام اوربتالات التهجين $2s2p^3$ وينبغي التذكر ان ذلك يحدث بسبب الطاقة وليس بسبب التماثل .

وبعكس ذلك ، من المحتمل جداً ان يكون تجمع sd^3 مهماً اذا لم يكن سائداً عندما يكون المنغنيز أوالكروم أواصر σ الاربعة في الايونات-MnO_4^{2-}, MnO_4^- و CrO_4^{2-} اذ لم تكون هنا اوربتالات $3d$ هي اوربتالات d الأوطأ طاقة المستخدمة واوربتالات $4p$ هي اوربتالات p الأوطأ طاقة المستخدمة . وتكون اوربتالات $3d$ اوطأ طاقة بعض الشيء من اوربتالات $4p$.

وقبل المضي في أخذ أمثلة توضيحية أخرى سنعمل على تطوير قاعدة تبسط عملية ايجاد خاصيات التمثيل المختزل الذي تكون قاعدته تجمعاً من الاوربتالات المهجنة . واذا بقي موجه معين بدون ازاحة في أثناء اجراء عملية تماثلية على تجمع من الاوربتالات المهجنة او موجهات تمثل هذه الاوربتالات : بدا في المصفوفة ان العنصر نصف القطري يساوي 1 . واذا كان ذلك الموجه وموجه آخر متبادلين في هذه العملية ، فان اثنين من العناصر نصف القطرية المطابقة يساويان صفراً . لذلك ، لايجاد خاصية المصفوفة المطابقة لعملية معينة ، يمكن استخدام القاعدة البسيطة الآتية :

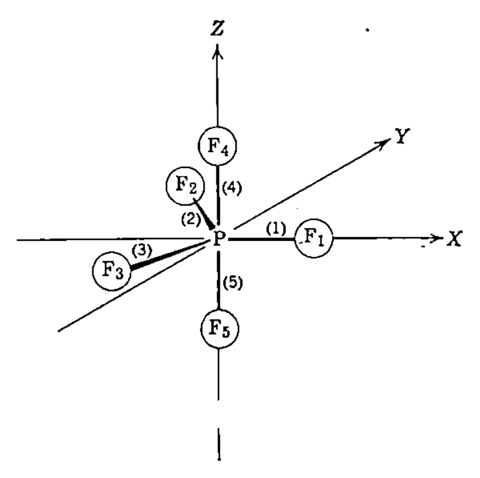
تساوي الخاصية لعدد الموجهات التي لاتزاح بالعملية .

لنفترض اننا نرغب في ايجاد الأوربتالات الذرية للفسفور التي قد تستعمل لتكوين أواصر σ مع خمس ذرات فلور في PF_5 بافتراض ان PF_5 يمتلك بنية ثماني الهرم المثلثي ، اذن تكون مجموعة التماثل D_{3h} . يأخذ التجمع من اوربتالات σ الخمسة للفسفور المكونة قاعدة التمثيل الخاصيات الآتية :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	5	2	1	3	0	3

وقد تم الحصول على هذه الاعداد كالآتي : يبين الشكل (8.3) النظام الاحداثي وارقام الاواصر . لا تزاح جميع الأواصر عند اجراء العملية E ؛ لذلك $\chi(E) = 5$. وتبقى (4) و (5) بدون ازاحة عند اجراء العملية C_3 لذلك $\chi(C_3) = 2$. وباجراء

العملية C_2 تبقى اصرة واحدة بدون ازاحة ؛ واذا كان C_2، هو $C_2(x)$ تبقى (1) ثابتة ، لذلك $\chi(C_2) =$. وتترك عملية σ_h (1),(2) و (3) بدون ازاحة ؛ لذلـــك $\chi(\sigma_h) = 3$. ولا تترك عملية S_3 أية آصرة بدون ازاحة ، اذ يعمل الجزء الدوراني منها على ازاحة (1) و(2) و (3) ويعمل الجزء الانعكاسي على تبادل (4) و (5) ؛ لذلك $\chi(S_3) = 0$ صفراً . وتترك العملية σ_v ثلاث أواصربدون ازاحة ؛ على سبيل المثال $\sigma(xz)$ يعمل على تبادل (2) و (3) لكنه لايزيح (1) أو (4) او (5) ؛ لذلك $\chi(\sigma_v) = 3$



الشكل 8.3 المحاور الاحداثية ونظام الارقام في PF_5 .

والآن من السهل بيان ان :

$$\Gamma_\sigma = 2A_1' + A_2'' + E'$$

والاوربتالات التي تقع في هذه الاصناف التماثلية هي :

A_1'	A_2''	E'
s	p_z	(p_x, p_y)
d_{z^2}		$(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

وهكذا ، يمكن استخدام أي من الاتحادات الآتية :

$$(1)\ ns, (n+1)s, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} & (b) \end{cases}$$

$$(2)\ nd_{z^2}, (n+1)d_{z^2}, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} & (b) \end{cases}$$

$$(3)\ s, d_{z^2}, p_z, \begin{cases} p_x, p_y & (a) \\ d_{xy}, d_{x^2-y^2} & (b) \end{cases}$$

من غير المحتمل للجزيئات التي يعرف او يتوقع ان لها بنية ثنائي الهرم المثلثي . ولاسباب الطاقة ، انه يمكن استعمال الاتحاد (1) او (2) في PF_5 . مثلا . يتضح ان الاتحاد $(3a)$ يحتمل ان يكون وصفا جيدا لتركيب الاوربتالات المهجنة المستعملة . من ناحية اخرى . من المحتمل ان $MoCl_5$ الغازي يحتاج الى مزيج من الاتحادات $(3a)$ و $(3b)$ لتمثل الوضعية بصورة صحيحة . لأن اوربتالات $4d$ في الموليبدينيوم تكون متقاربة بالطاقة من اوربتالات $5p$. وباستعمال الترقيم المختصر . يمكن كتابة الاتحادين $(3a)$ و $(3b)$ بشكل dsp^3 و d^3sp . لكنه ينبغي التذكر انه عندما يكون مناسباً ينبغي تعيين اوربتالات d أو p اللازمة .

للتاكيد على ذلك . لنعمل على ايجاد اتحادات الاوربتالات الذرية التي يمكن ان تتهجن لتعطي اوربتالات σ اللازمة في شكل آخر يوجد بصورة شائعة لجزيئة AB_5 . مثل الهرم رباعي الجوانب . تعود مثل هذه الجزيئة الى مجموعة C_{4v} . وتكون خاصيات التمثيل ، Γ_σ ، التي تمثل قاعدتها اوربتالات σ الخمسة كالآتي :

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_σ	5	1	1	3	1

وتختزل Γ_σ كالآتي :

$$\Gamma_\sigma = 2A_1 + B_1 + E$$

توجد الاوربتالات الآتية في أصناف التماثل اللازمة :

A_1	B_1	E
s	$d_{x^2-y^2}$	(p_x, p_y)
p_z		(d_{xz}, d_{yz})
d_{z^2}		

واحدى الطرق للحصول على اثنين من اوربتالات A_1 واوربتال واحد من B_1 وزوج واحد من اوربتالات E هي اختيار s ، $p_z, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y$. وهو التجمع الذي يمكن ان يكتب باختصار بشكل dsp^3 . في حالة C_{4v} . يجب فهم ان d يشير فقط الى

اوربتال $d_{x^2-y^2}$ حيث ينبغي في تجمع dsp^3 الذي شرح في أعلاه لحالة D_{3h} ان يفهم ان d يعني بالضبط اوربتال d_{z^2} فقط . وفي الحالة التي تستعمل فيها الذرة A في AB_5 ، لأسباب الطاقة ، مهجنات متكونة من اوربتال s واحد واوربتال d واحد وثلاثة اوربتالات من p ، فان الشكل الهندسي للجزيئة يعتمد على استعمال اوربتال $d_{x^2-y^2}$ أو اوربتال d_{z^2} .

بالطبع . لحالة C_{4v} . هناك تنظيمات تهجينية ممكنة أخرى تكتب بالترقيم المختصر . كالآتي :

$$sd^4, spd^3, sd^2p^2, pd^4, p^3d^2$$

يمثل النوع من التحليل الذي شرح في أعلاه بصورة كاملة لعدة جزيئات مهمة بشكل موجز لبعض الحالات المهمة .

AB_3 (مستوٍ) : تماثل D_{3h} . امثلة : $BF_3, AlR_3, NO_3^-, SO_3$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_σ	3	0	1	3	0	1

$$\Gamma_\sigma = A_1' + E'$$

الاتحادات الممكنة $(s, d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, (d_{z^2}, p_x, p_y), $(d_{z^2}, d_{xy}, d_{x^2-y^2})$, (s, p_x, p_y) . التي تمثل بالترقيم المختصر على شكل sp^2, sd^2, dp^2, d^3

AB_4 (مستوي) : تماثل D_{4h} . امثلة : $AuCl_4^-, XeF_4, Ni(CN)_4^{-2}$

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_σ	4	0	0	2	0	0	0	4	2	0

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$$

الاتحادات الممكنة : $(s, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y)$, $(d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, p_x, p_y)$, . التي تمثل بالترقيم المختصر بشكل dsp^2 و d^2p^2 .. AB_6 (ثماني السطوح) : تماثل O_h . امثلة : $SF_6, PF_6^-, Fe(CN)_6^{-3}$

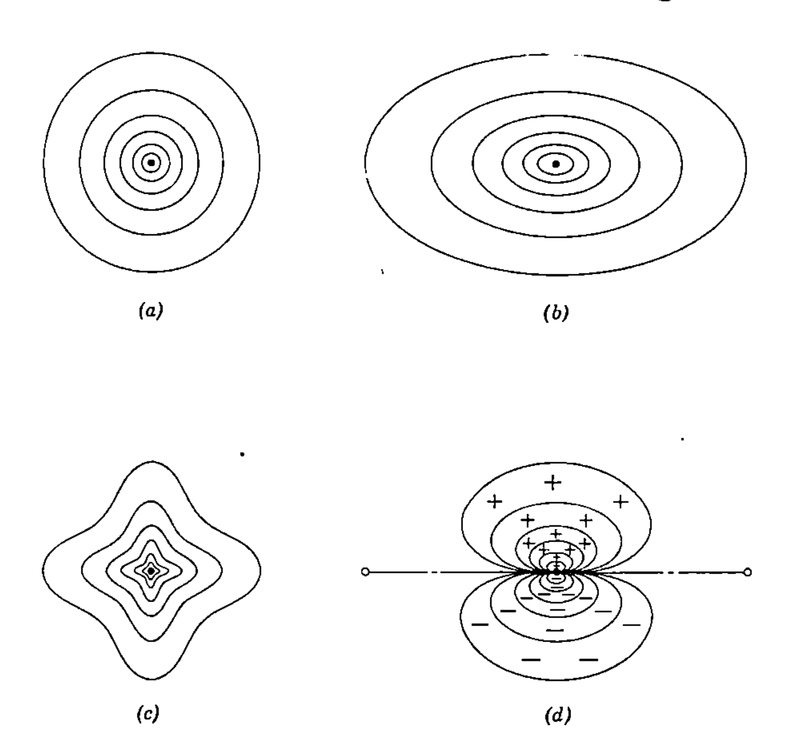
O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_σ	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2

$$\Gamma_\sigma = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

الاتحادات الممكنة : $s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$, فقط . وتمثل بالترقيم المختصر . بشكل d^2sp^3.

8.4 خطط التهجين لتآصر π :

نبدأ بالشرح التفصيلي لخاصيات اوربتالات π مقارنة مع اوربتالات σ . يمكن بيان الاختلاف بدلالة عدد المستويات العقدية التي يمتلكها كل نوع . المستوي – اوالسطح بصورة اكثر عموماً – هو محل جميع النقاط التي تكون عندها سعة الدالة الموجية . مساوية صفراً نتيجة لتغيير اشارتها بالمرور من احدى جهات السطح الى الاخرى . يعرف اوربتال . او آصرة σ بأنه الاوربتال الذي لايمتلك سطحاً عقدياً يحتوي محور الآصرة . ويعرف اوربتال . او آصرة . π بانه الاوربتال الذي يمتلك سطحاً أو مستوياً عقدياً واحداً يحتوي على محور الآصرة . ويمتد نظام التصنيف هذا ليشمل . مثلا . اوربتالات واواصر δ التي تمتلك سطحين عقديين يتقاطعان على طول محور الآصرة . ولكننا لن نشرح هنا اكثر من حالة π .

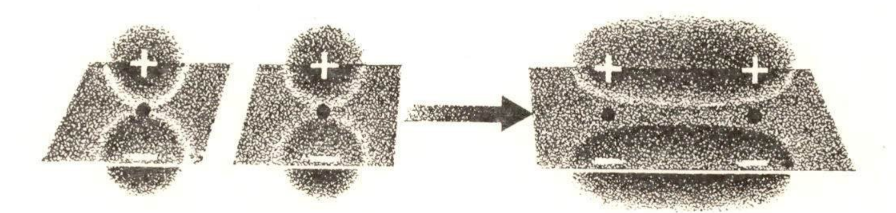


شكل 8.4 . مقاطع $(a), (b), (c)$ ، خلال اواصر اوربتالات σ عمودية على المحور بين النوى . لاحظ اختفاء المستويات العقدية . مقطع (d) خلال آصرة او اوربتال π . يمثل o— — —o مخطط للمستوي العقدي. تمثل المنحنيات محلات جميع النقاط ذات القيمة نفسها للدالة الموجية الالكترونية . . . .

لتوضيح هذه التعاريف ، يبين الشكل 8 4 بعض المقاطع العرضية للاوربتالات او الاواصر تمثل المنحنيات المغلقة خطوطاً ذات قيمة ثابتة من الدالة الموجية ، وتمثل

الخطوط قرب المركز سعات عالية . مع ان دلك غير ضروري ، لانها قد تكون ايصاً سطوحاً عقدية مركزة حول مركز الآصرة يبين الشكل 8.4*a* مقطعاً خلال اوربتال σ المتماثل دائرياً وقد يكون هدا اوربتال *s* نثياً او اوربتال p_q نقباً ينظر له خلال المحور *q* اوالفص الرئيس من اوربتال d_{z^2} ينظر له من خلال المحور *z* ويبين الشكل 8 4*b* مقطعاً عرضياً لاوربتال σ الذي يمتلك التماثل الاهليجي . ويمثل 8 4*c* مقطعاً معقداً اكثر في شكله . على اية حال . لجميعها الميزة المحددة لاوربتال σ اذ اتبعنا الدائرة المركزة حول محور الآصرة . لايوجد اي تغير في اشارة الدالة الموجية لاحظ ايضاً ان هناك قيمة محددة لاوربتال او آصرة σ على امتداد محور الاصرة

يبين الشكل 8.4*d* مقطعاً عرضياً خلال اوربتال π . وبسهولة يلاحظ المستوي العقدي المار خلال محور الآصرة واذا تكونت مثل هذه الآصرة بتداخل اوربتالين ذريين (AO's) واحداً على كل من الدرتين المتآصرتين . فمن الضروري ان يكون لكل اوربتال ذري خاصية π بالنسبة للمحور مابين النواتين (اي ان لها المستوي العقدي حاوياً على المحور) وان هدين المستويين العقديين يتطابقان وتوضح هذه الاعتبارات في الشكل 8 5



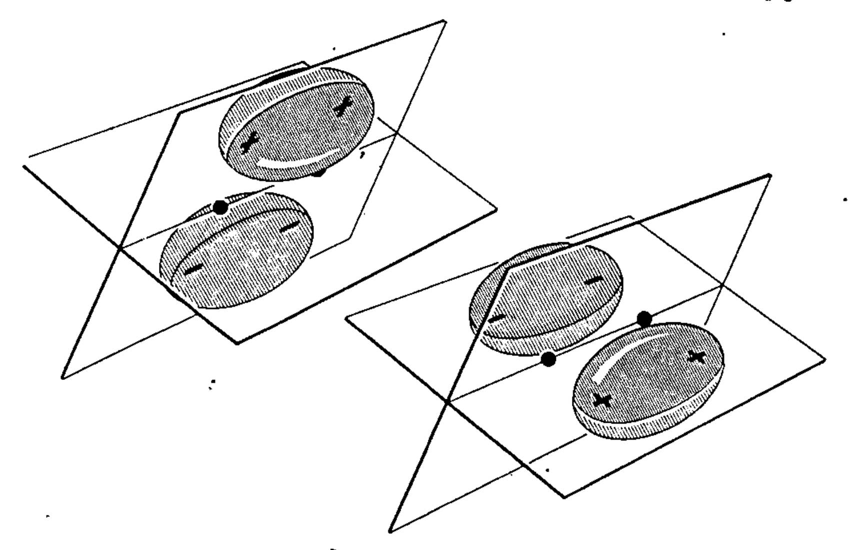
الشكل 8 5 رسم تخطيطي يبين تكون اصرة π من اوربتالين درتين اوهجيبين مع المستوي العقدي المشترك

واخيراً . من السهل ايصاً ملاحظة امكانية وجود آصرتين من نوع π متعامدتين بين الذرتين نفسيهما وتكون المستويات العقدية لهاتين الاصرتين متعامدة بصورة متبادلة . كما هومبين في الشكل 8 6. . ويمكن ملاحظة ان التداخل الموجب للفص الموجب لآصرة π الاولى مع الفص الموجب للآصرة التانية يلغى تماماً بتداخل الفص الموجب للآصرة الاولى مع الفص السالب للآصرة الثانية ويحدث الغاء مشابه في تداخلات الفص السالب للاوربتال الاول مع فصوص الاوربتال الثاني على اية حال ،

ليس هناك امكانية وجود π ثالث له محصلة تداخل مساوية صفراً مع كل من الاوربتالين الاولين .

نتيجة لمميزات اواصر π التي شرحت في اعلاه ، يمكن التوصل الى جواب السؤ عن نوع الاوربتالات اللازمة على الذرة المركزية لتكون اواصر π مع كل تجمع من الذرات المحيطة بها ، بالطريقة الآتية : نود ان يكون عدد الاوربتالات المهجنة من نوع π

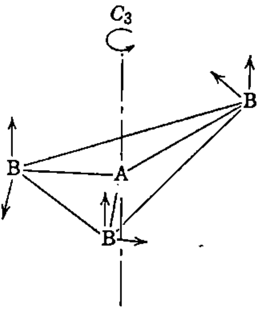
جميعها مساوياً $2n$ على الذرة A في الجزيئة AB_n ، واثنان لكل ذرة B . وينبغي ان تشمل هذه المهجنات $2n$ على A اوربتالاً يوافق (بالمعنى المشروح في اعلاه المبين في الشكل 8.5) كل واحد من اوربتالات π على الذرة B . وهكذا ، يكوّن كل من تجمع المهجنات $2n$ على A وعدد $2n$ من اوربتالات π الذرية على الذرات B القواعد للتمثيل نفسه للمجموعة التماثلية في الجزيئة . والأبعد من ذلك ، يمكن أن يمثل كل اوربتال π ذري على احدى ذرات B بموجه عمودي على المسوي العقدي مؤشر باتجاه القيم الموجبة للدالة الموجية . وقد يوجد اثنان من هذه الموجهات بزوايا قائمة على الذرة B . والآن بدلاً من اعطاء شرح أبعد ، بصورة عامة ، لنأخذ مثالاً نوعياً لذلك .



شكل 8.6 رسم تخطيطي يبين اصرتي π بين الزوج نفسه من الذرات مع المستويات العقدية المتعامدة بصورة متبادلة ، للاوربتالين .

يؤخذ بنظر الاعتبار مستو ، جزيئة AB_3 المتماثلة ، مثل BF_3 او NO_3^- ، يعود الى مجموعة D_{3h} . تتحول اواصر A-B من نوع π التي ، ممكنة اساساً ، كما لوحظ في اعلاه ، بالطريقة نفسها مثل التجمع من الموجهات الستة المرتبطة بذرات B .

المرتبطة بذرات B .تحتاج الموجهات على ذرة B الى ان يكونا متعامدين الواحد على الآخر في مستو عمودي على محور A—B ويمكن ان يؤخذ ترتيبها في خلال ذلك المستوي ، في الاساس ، اختيارياً . ولكن في حالات كالحالة الحاضرة حيث يوجد مستو جزيئي ، من المفيد عادة ، في حل الناتج واستنتاج اهميته ، ان نرتب موجهاً واحداً على كل ذرة B عمودياً على المستوي الجزيئي ، ثم ، من الضروري ان يقع الآخر في المستوي الجزيئي ، كما هو مبين في الشكل 8.7 .



شكل 8.7 ستة موجهات تمثل اوربتالات π على ذرات B في الجزيئة AB_3 التي تعود الى المجموعة D_{3h} .

يستعمل الآن هذا التجمع من الموجهات الستة قاعدة لتمثيل ، Γ_π ، مجموعة D_{3h} مرة اخرى ، يمكن استخدام القاعدة البسيطة في كون ان اية موجهات تزاح بعملية تماثلية تسهم بمقدار صفر الى الخاصية واية موجهات تترك بدون تغيير تسهم بمقدار 1+ . وسنجد هنا ايضاً ان الموجة قد لايزاح الى موقع جديد لكنه يأخذ اتجاهاً متعاكساً ، وهكذا ، يتحول الى نفسه باشارة سالبة فيسهم بمقدار 1− في الخاصية ، وبهذه

الطريقة من السهل الحصول على Γ_π . على اية حال ، عند اجراء عمليات التماثل المختلفة ، قد لانجد اية حالة يتبادل فيها موجه من الموجهات العمودية على المستوي مع تلك الموجهات في المستوي يعني ذلك ان كل تجمع يعطي تمثيلاً مستقلاً عن الآخر .

لنشر الى التمثيل المعطى بالموجه العمودي على المستوي بالرمز $\Gamma_\pi(\perp)$ والتمثيل المعطى بتجمع الموجهات في المستوي . بالرمز $\Gamma_\pi(\|)$. يشتمل الشكل الكلي للنتائج على اختزال تمثيلات عديدة . كالآتي :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
Γ_π	6	0	-2	0	0	0
$\Gamma_\pi(\perp)$	3	0	-1	-3	0	1
$\Gamma_\pi(\parallel)$	3	0	-1	3	0	-1

$$\Gamma_\pi = \Gamma_\pi(\perp) + \Gamma_\pi(\parallel)$$
$$\Gamma_\pi(\perp) = A_2'' + E''$$
$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_2' + E'$$

وهكذا ، لأجل ان تكون الذرة A آصرة π عمودية على المستوي الجزيئي [اصرة $\pi(\perp)$] مع كل من الذرات B ، يجب ان تستخدم ثلاثة اوربتالات مهجنة مبنية من اوربتال ذري واحد يتحول بشكل A_2'' وزوج واحد منحل من الاوربتالات الذرية التي تتحول بشكل E'' وبالاشارة الى جدول خاصية D_{3h} يتضح ان اوربتالات s ، p او d التي تتوفر فيها هذه المتطلبات ، هي :

$$A_2'' : p_z$$
$$E'' : (d_{xz}, d_{yz})$$

وهكذا ، يعد التجمع من الاوربتالات المهجنة الثلاثة المتكافئة ، المشتق الوحيد من هذه الاوربتالات ، لتكوين آواصر $\pi(\perp)$.

نعود الآن الى اواصر $\pi(\parallel)$ ، نجد ان الانواع الضرورية من الاوربتالات الذرية هي كالآتي :

A_2' : لايوجد

$E' : (p_x, p_y)$ and $(d_{x^2-y^2}, d_{xy})$

ونظراً لعدم وجود اوربتالات ذرية ذات تماثل A_2' ، فمن غير الممكن تكوين تجمع من ثلاث اواصر متكافئة من نوع A-B $\pi(\parallel)$ وكثيراً ماتنتج هذه الوصفية العامة في عدم وجود تجمع كامل من الاوربتالات الذرية لتكوين تجمع كامل من اواصر π ، كما سنلاحظ في امثلة عديدة اخرى . لهذا يعد الاستنتاج المبيـن هنا ذا قيمة عامة .

ـ يعني عدم توفر اوربتالات A_2' ألا تتكون اواصر من نوع $\pi(\parallel)$ ولايعني ان ذرتين من B يمكن ان ترتبط بأواصر $\pi(\parallel)$ وانما يعني ان هناك امكانية اشتراك آصرتين من نوع $\pi(\parallel)$ بصورة متساوية بين ذرات B الثلاث . وتهيىء معالجة جزيئة

AB_6 ثمانية السطوح ، التي نأتي عليها في الحال ، الفرصة لشرح هذه الفرضية شرحاً كاملاً .

سنأخذ الان بنظر الاعتبار حالات عديدة ، مهمة ، تبدأ بجزيئة AB_6 ثمانية السطوح لايجاد تمثيل مجموعة O_h التي تكون قاعدتها اواصر π A-B الاثني عشرة الممكنة ، نصل موجهين الى كل ذرة B كما هومبين في الشكل 8.8 ، وندرس تأثيرمجموعة العمليات عليها .ينبغي ان يلاحظ تبادل كل موجه مع كل واحد من الموجهات الاحد عشر الاخرى بعملية تماثل واحدة اواخرى .يعني ذلك ان جميع اواصر π الاثنتي عشرة ومن ثم تقع جميع الاوربتالات الاثني عشر اللازمة على الذرة A في التجمع نفسه وتكون النتائج كالاتي :

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2\,(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ_π	12	0	0	0	−4	0	0	0	0	0

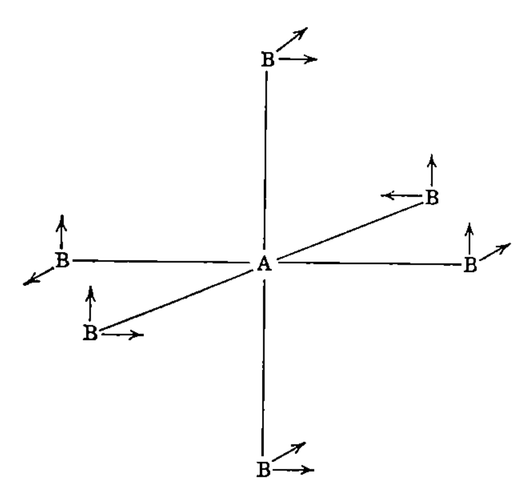
$$\Gamma_\pi = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

وبالاشارة ، مرة اخرى ، الى جدول خاصية O_h ، نجد ان الذرة A تمتلك من بين اوربتالاتها s ، p ، d ، الاعضاء الاتية لكل اصناف التماثل المبينة في اعلاه هي

T_{1g}: none
T_{2g}: (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})
T_{1u}: (p_x, p_y, p_z)
T_{2u}: none

والاستنتاج الاول الذي يؤخذ من هذه النتائج استحالة وجود التجمع الكلي من اواصر π A-B الاثنتي عشرة لان الذرة A لاتمتلك جميع الاوربتالات الضرورية .والابعد من ذلك ، تعد الاوربتالات p هي اوربتالات T_{1u} الوحيدة واذا افترضنا تكون تجمع كامل من اواصر σ A-B ، تكون اوربتالات p هذه قد استعملت بصورة كاملة

لذلك الغرض ولا يمكن استخدامها لتآصر π .وليست صحة هذه الفرضية اكيدة ، لكنها تظهر في معظم الحالات معقولة .وهكذا ، تتوفر ثلاثة اوربتالات على الذرة A ، اوربتالات T_{2g} d ، لتآصر π ، وكالسابق ، يذهب التفسير الصحيح الى تصور اواصر π الثلاث مشتركة بصورة متساوية بين ازواج A—B الستة .

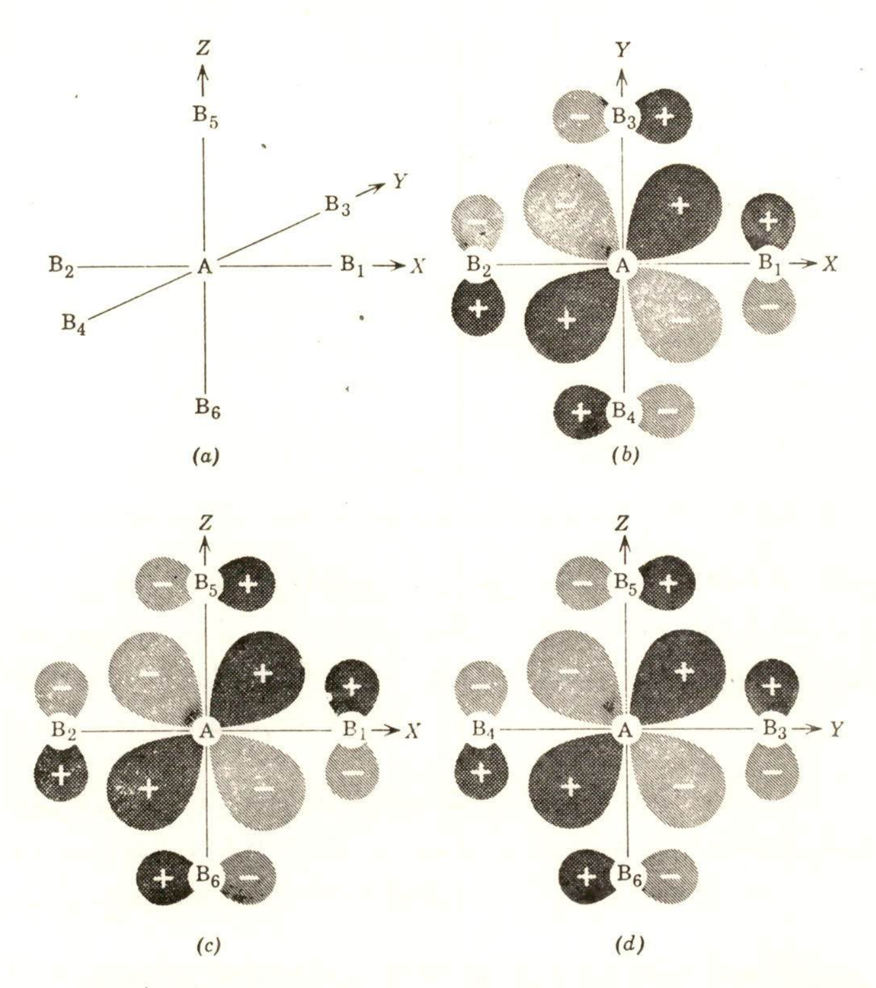


شكل 8.8 جزيئة AB_6 ثمانية السطوح مع تجمع من الموجهات الاثني عشر تمثل اوربتالات π لذرات B

في هذه الحالة لثماني السطوح ، من السهل ان نلاحظ هندسياً صحة هذا التفسير فاذا نظرنا الى اوربتال d_{xy} نلاحظ (شكل 8.9b) امكانية تكوينه لاواصر π مع ذرات B 1, 2, 3 و 4 بصــورة متساوية . وليس هناك سبب ما ليكون آصرة π كليــاً مع ذرة واحدة دون الذرات الاخرى .

وبصورة متشابهة ، من الممكن ان يكون اوربتال d_{xz} اواصر π مع ذرات B 1, 2, 5 و 6 بصورة متساوية (شكل 8.9c) ، ويمكن ان يكون اوربتال d_{yz} اواصر π بصورة متساوية مع ذرات B 3 4 5 6 (الشكل 8.9d) :

وبالنظر للوضعية من اتجاه معاكس ، يلاحظ الي لكل ذرة B الصورة نفسها لتكويــن اواصر π مع كل واحد من اوربتالي d على الذرة A ، وهكذا . يمكن ان يعدتآصر π اشتراكا متساويا خلال جميع اواصر A—B الستة ليعطي ، نتيجة لذلك ، نصف اصرة π لكل زوج من A-B .



شكل 8.9 رسوم تبين علاقة اوربتالات π للذرة A مع ذرات B في جزيئة AB_6 ثمانية السطوح .

سنأخذ بنظر الاعتبار بعد ذلك جزيئة AB_4 ذات بنية المربع المستوي التي تعود الىمجموعة النقطة D_{4h} .

يمكن ان نقسم هنا ، كما في جزيئة AB_3 المستوية ، اواصر π الثماني الممكنة الى تجمعين ثانويين ، اربع عمودية على المستوي الجزيئي واربع تقع في المستوي .وعند اجراء التمثيلات واختزالها التي يكون هذان التجمعان قواعدها ، يتم الحصول على النتائج الاتية :

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
$\Gamma_\pi(\perp)$	4	0	0	−2	0	0	0	−4	2	0
$\Gamma_\pi(\parallel)$	4	0	0	−2	0	0	0	4	−2	0

$$\Gamma_\pi(\perp) = A_{2u} + B_{2u} + E_g$$
$$\Gamma_\pi(\parallel) = A_{2g} + B_{2g} + E_u$$

يدل ايضاً جدول خاصية D_{4h} على توفر اوربتالات s, p . d او على الذرة A .
لكل من التمثيلات اللازمة .

A_{2u}: p_z A_{2g}: لايوجد
B_{2u}: لايوجد B_{2g}: d_{xy}
E_g: (d_{xz}, d_{yz}) E_u: (p_x, p_y)

وهكذا . يستحيل ان يكون اي من تجمعات اواصر π كاملاً لان اوربتالات B_{2u} و A_{2g} اللازمة على الذرة A ليست موجودة (من بين اوربتالات s, p او d) .وقد توجدثلاث اواصر π عمودية تشترك خلال تجمعات A—B الاربعة ، ويتعذر استخدام اوربتالات p_z, d_{xz} . d_{yz} على الاطلاق في تآصر A-B من نوع سكما (انظر : الفقرة 8.2) .لان هذه الاواصر تحتاج الى استخدام الاوربتالات المهجنة s, p_x, p_y $d_{x^2-y^2}$ على الذرة A ، مع انه يفترض عادة ان تكون اواصر سكما يأخذ الاسبقية ، يوجد اوربتال d_{xy} واحد ليكون اصرة π واحدة في المستوي تشترك بصورة متساوية (انظر : شكل 8.9b) خلال جميع ازواج A—B الاربعة .

تستنتج هذه الفقرة بأجراء امكانيات تآصر π في جزيئة AB_4 رباعية السطوح . وباتباع الطريقة الاعتيادية ، نعين زوجاً من الموجهات لكل ذرة B مرتبة بطريقة بحيث تتحول بصورة متطابقة مع اواصر A-B من نوع π التي قد تتكون ، ولهذا تتطابق مع الاوربتالات اللازمة على الذرة A . ونحصل على الخاصيات الاتية للتمثيل الذي تكون هذه الموجهات قاعدته :

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_π	8	−1	0	0	0

التي تختزل الى :

$$\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$$

ينبغي ان يلاحظ ان جميع الموجهات الثمانية تعود الى التجمع نفسه لان اي واحد منها يتبادل مع كل واحد من الموجهات الاخرى بعملية واحدة او اخـــــرى .

مرة اخرى ، بالاشارة الى جدول خاصية T_d نجد ان الاوربتالات الاتية : s ، p ، d ، تعودالىالتمثيلاتغير المختزلة ألتي تكون Γ_π :

$$E: (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$$
$$T_1: \text{none}$$
$$T_2: (p_x, p_y, p_z) \quad \text{and} \quad (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$$

وهكذا فالاستنتاج الاول هو ان من بين اواصر A-B من نوع π الثماني التي يمكن فهمها ، قد تتكون خمس حين تمتلك الذرة A اوربتالات s , p , d تحت تصرفها . وقد يستعمل تجمع واحد من اوربتالات T_2 ، ويحتمل ان يكون هذا التجمع اوربتالات p الثلاثة النقية او اوربتالات d الثلاثة النقية او تجمعاً لثلاثة مهجنات من نوع p-d بنيت من التجمعين المحدودين .

في هذه الحالة هناك مثال مهم للظاهرة التي صودفت سابقا ، وخاصة ، الحاجة للاوربتالات التي تعود الى التمثيل نفسه لكل من تآصر σ و π .وفي الحالة التي يوجد فيها اوربتال واحد او جمع واحد من اوربتالات النوع اللازم ، يفترض عادة ، كما لوحـــظ سابقاً ، ان تكوين اواصر σ يأخذ الاسبقية . على اية حال ، تعد الحالة الحاضرة معقدة اكثر كما هو مبين في الفقرة (8.3) ، يحتاج التجمع من اوربتالات σ على الذرة A الموجهة بشكل رباعي السطوح لاوربتالات ذرية تعود الى التمثيلات A_1 ، T_2 . وهكذا يحتاج كل من تجمعات σ و π مجموعة من اوربتالات T_2 ونظرا لتوفر تجمعين مـــن اوربتالات T_2 التي قد يسد كل منها الحاجة ، لكن من غير الممكن ، بالاعتماد على التماثل كلياً ، عمل اي تحديد موضعي لتجمع واحد من الاوربتالات بالنسبة لتآصر σ والتجمع الاخر لتآصر π .ويمكن اخذ ثلاث حالات بنظر الاعتبار واذا استخدم الفلز مهجنات sp^3 النقية لتآصر σ ، امكن استخدام تجمع d^5 اليقي لتآصر π . وفي الحالة المحددة الثانية ، تستخدم الذرة A تجمع sd^3 النقي لتآصر σ و من ثم تجمع p^3d^2 لتآصـــر π ، واخيرا ، يوجد مدى كامل للحالات الوسطية التي تكون فيها اوربتـــــــالات σ مزيجا من الحالتين المحددتين sp^3 و sd^3 ، وتمثل اوربتالات π مزيجاً مكملاً للحالتين المحددتين d^5 p^3d^2 .وتدل دراسات التماثل وحدها على ان هذه هي الامكانيات فقط .

8.5 الاوربتالات المهجنة بشكل الاتحادات الخطية للاوربتالات الذرية :

لاحظنا الان كيفية الاجابة على التساؤلات الوصفية مثلاً اما الاوربيتالات الذرية التي يجب توفرها على الذرة المركزية A لبناء الاوربتالات المهجنة لتآصر σ و/ اوتآصر π مع التجمع من الذرات المحيطة ؟ والسؤال الذي يطرح نفسه طبيعيا يعنى بكيفية كتابة العلاقات التوضيحية لكل من الاوربتالات المهجنة ، بحيث تذكر الكمية التي يسهم بها كل اوربتال ذري في كل اوربتال مهجن . سنوضح في هذه الفقرة كيفية اشتقاق مثل هذه العلاقات بطريقة منسقة .

وللتفسير الواضح ، سنأخذ بنظر الاعتبار التجمع من اوربتالات σ الثلاثة في جزيئة AB_3 المستوية (تماثل D_{3h}) . لاحظنا سابقا ان الحاجة الى اوربتالات ذرية من انواع التماثل A_1' ، E' وان التجمع s, p_x, p_y يحقق هذا المطلب اذا افترضنا ان الجزيئة تقع في المستوي xy (الشكل $8.10a$) .نبحث الان عن المعاملات c_{ij} في علاقات الاتحاد الخطي اوربتالات الذرية للاوربتالات المهجنة Φ_1 ، Φ_2 و Φ_3 الاتية :

$$\Phi_1 = c_{11}s + c_{12}p_x + c_{13}p_y$$
$$\Phi_2 = c_{21}s + c_{22}p_x + c_{23}p_y$$
$$\Phi_3 = c_{31}s + c_{32}p_x + c_{33}p_y$$

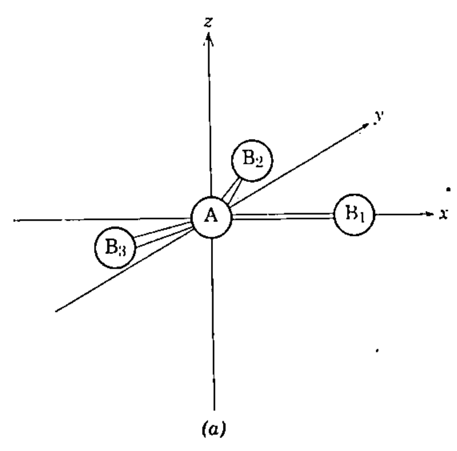
تعتمد الطريقة التي سنقدمها لحساب هذه المعاملات على عدة اعتبارات لابد ان توضح اولا .يكون التجمع من المعاملات التي نبحث عنها مصفوفة . ويمكن كتابة التجمع من المعادلات في اعلاه بشكل المصفوفة :

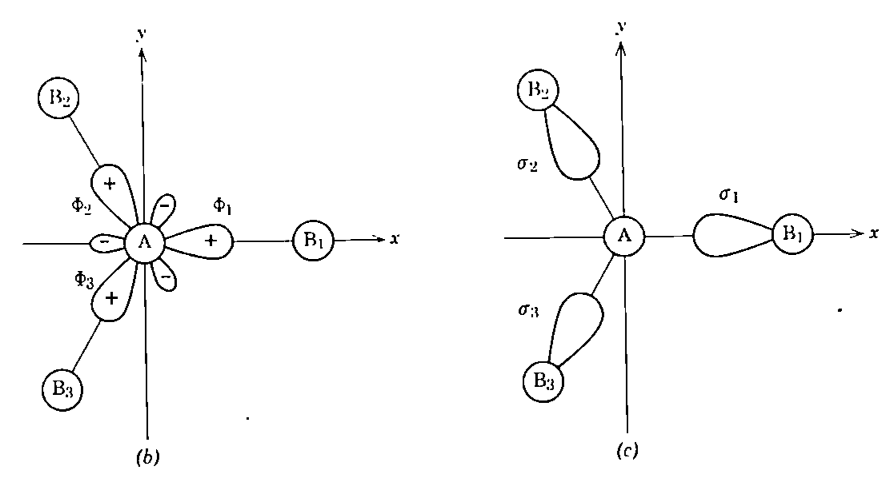
$$\begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\\ \Phi_3\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}c_{11} & c_{12} & c_{13}\\ c_{21} & c_{22} & c_{23}\\ c_{31} & c_{32} & c_{33}\end{bmatrix} \begin{bmatrix}s\\ p_x\\ p_y\end{bmatrix}$$

تدل هذه المصفوفة على كيفية اخذ التجمع من الدوال الموجبة الذرية التي تعود كل منها الى تمثيل غير مختزل خاص مبين حسب ترتيب معين ، ومن ثم دمجها في ثلاث دوال متكافئة. ومن الممكن اجراء التحول العكسي والتعبير عنه بشكل المصفوفة، كالاتي :

$$\begin{bmatrix}s\\ p_x\\ p_y\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}d_{11} & d_{12} & d_{13}\\ d_{21} & d_{22} & d_{23}\\ d_{31} & d_{32} & d_{33}\end{bmatrix} \begin{bmatrix}\Phi_1\\ \Phi_2\\ \Phi_3\end{bmatrix}$$

حيث ان المصفوفة $\mathscr{D}$ هي معكوسة المصفوفة $\mathscr{C}$. وهكذا، تكون احدى طرق ايجاد عناصر المصفوفة $\mathscr{C}$ بأخذ معكوسة المصفوفة $\mathscr{D}$. وبعد اخذ المعكوسة ، بحد ذاته عملية بسيطة جداً لان $\mathscr{C}$، $\mathscr{D}$ مصفوفتان متعامدتان ، وهكذا ، فان المعكوس ببساطة المتحـــول .





شكل 8.10 (a) ترتيب الجزيئة AB_3 في النظام الاحداثي الديكارتي .
(b) تجمع من الاوربتالات المهجنة المتكافئة . Φ_3 ، Φ_1, Φ_2 ، (c) تجمع من اوربتالات σ المتكافئة ، $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ ، على الذرات المحيطة .

والآن ، تشير النقطة في الشرح السابق الى اننا نمتلك طريقة لكتابة المصفوفة $\mathscr{D}$ الممثلة لتحوّل تجمع من ثلاث دوال اساسية متكافئة الى تجمع من اتحادات خطية لها

تماثل الاوربتالات الذرية التي تمتلك بدورها التماثل المطابق لتمثيلات غيرمختزلة معينة لمجموعة التماثل الجزيئية . وكما هو معروف ، تنتج عوامل الاسقاط مثل هذا التماثل المكيفّ للاتحادات الخطية ، التي تكون معاملاتها عناصر المصفوفة المطلوبة . وهكذا ، اذا استخدمت طريقة عامل الاسقاط لتحويل التجمع من اوربتالات σ المتكافئة – اما الاوربتالات المهجنة على الذرة المركزية أو اوربتالات σ على الذرات المحيطة – الى التماثلات المكيفّة للاتحادات الخطية (SALC's) حصلنا على التجمع من المعاملات المكوّنة للمصفوفة $\mathscr{D}$. ويمكن الآن ان نذكر ونوضح ثلاث خطوات بطريقة منسقة لتكوين الاوربتالات المهجنة .

1. شكل *SALC's* من تجمع الاوربتالات المتكافئة على الذرات المحيطة . ومما لاحظناه في اعلاه واكدنا عليه في الشكل (8.10) ، يمكن استعمال الاوربتالات المهجنة على الذرة A او اوربتالات σ على ذرات B لان الخواص التماثلية لهما هي نفسها . يتم اختيار الاوربتالات على الذرات المحيطة لسببين : اولهما ، تطبيق عوامل الاسقاط عليها تماماً كما هو موضح في الفصل السادس ، والثاني : العمل على استخدام ابعد للتماثلات المكيفّة للاتحادات الخطية في هذا الفصل . والنتائج التي يتم الحصول عليها هى :

$$\psi_1(A_1') = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$$

$$\psi_2(E_a') = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3)$$

$$\psi_3(E_b') = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_3)$$

2. تكتب مصفوفة المعاملات ويؤخذ معكوسها . والمصفوفة هي :

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

ومعكوس هذه المصفوفة (الشكل المتحوّل اليه) هو :

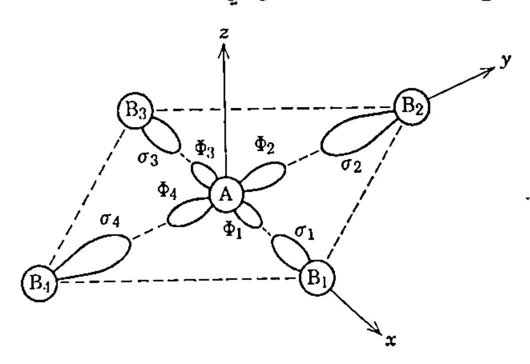
$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

3. تطبق المصفوفة التي يتم الحصول عليها هكذا على موجه العمود (*column vector*) للاوربتالات الذرية (بالترتيب الصحيح للتمثيلات التي تعود اليها) لتنتج المهجنات . ولهذا نكتب :

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix}.$$

$$= \begin{bmatrix} (1/\sqrt{3})\, s + (2/\sqrt{6})\, p_x \\ (1/\sqrt{3})\, s - (1/\sqrt{6})\, p_x + (1/\sqrt{2})\, p_y \\ (1/\sqrt{3})\, s - (1/\sqrt{6})\, p_x - (1/\sqrt{2})\, p_y \end{bmatrix} \begin{matrix} = \Phi_1 \\ = \Phi_2 \\ = \Phi_3 \end{matrix}$$

ومثال آخر بشكل مختصر ، نأخذ اواصر A-B من نوع σ لجزيئة AB_4 المستوية ذات تماثل D_{4h} . يبين الشكل في أدناه المحاور الاحداثية والترقيم العددي .



لقد وجدنا سابقاً ان الاوربتالات المهجنة تعطي التمثيل $\Gamma_\sigma = A_{1g} + B_{1g} + E_u$ ويكون التجمع المناسب من الاوربتالات الذرية على الذرة A كالاتي :

$$A_{1g}: s$$
$$B_{1g}: d_{x^2-y^2}$$
$$E_u: p_x, p_y$$

ويتم بناء الاتحادات الخطية الصحيحة لهذه الاوربتالات بطريقة الخطوات الثلاث :

1. تكوين *SALC's* . يعدّ تماثل C_4 الدوراني النقي كافياً . وباستخدام ذلك نحصل على :

$$\psi_A = \tfrac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

$$\psi_B = \tfrac{1}{2}(\sigma_1 - \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4)$$

$$\psi_{E_a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma_3)$$

$$\psi_{E_b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_4)$$

2 . تكوين وعكس مصفوفة المعاملات

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

3. تطبيق المصفوفة المعكوسة على موجة العمود للاوربتالات الذرية .

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & 1/\sqrt{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 & -1/\sqrt{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s \\ d_{x^2-y^2} \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} =$$

$$\tfrac{1}{2}(s + d_{x^2-y^2} + \sqrt{2}\,p_x) = \Phi_1$$

$$\tfrac{1}{2}(s - d_{x^2-y^2} + \sqrt{2}p_y) = \Phi_2$$

$$\tfrac{1}{2}(s + d_{x^2-y^2} - \sqrt{2}p_x) = \Phi_3$$

$$\tfrac{1}{2}(s - d_{x^2-y^2} - \sqrt{2}p_y) = \Phi_4$$

8.6 نظرية الاوربتال الجزيئي للجزيئات من نوع AB_n :

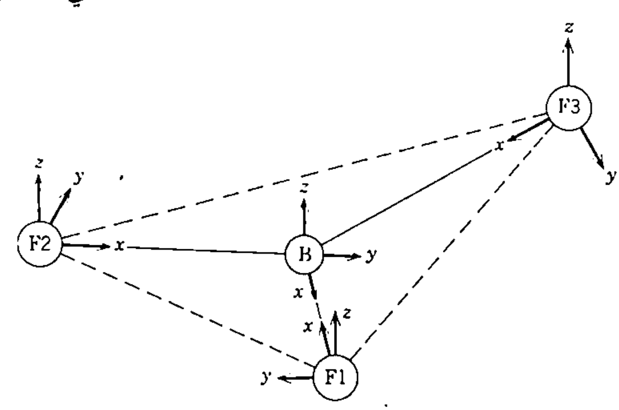
وكما يحدث في اية معالجة من نوع LCAO-MO . نبدأ بتجمع اساس من الاوربتالات الذرية ويؤخذ هذا التجمع لأية جزيئة من نوع AB_n ، عادة ، ليشتمل على جميع اوربتالات الغلاف التكافؤي على كل واحدة من الذرات ، لان تأثير الاوربتالات المملوءة – الاوربتالات الداخلية الواطئة ، اوالفارغة ، الاوربتالات الخارجية العالية – يكون قليلاً نسبياً . فمثلاً ، لمعالجة BF_3 نأخذ ، اعتيادياً ، بنظر الاعتبار اوربتالات $2s$ و $2p$ فقط لكل من الذرات الاربع حيث نحصل على تجمع اساس من ستة عشر اوربتالاً .

ويجب ان تشتمل المعادلة الزمنية لمسألة BF_3 المحددة من الرتبة 16 . لذلك نحتاج الى تجزئة تماثلية لجعل معالجة المسألة ممكنة . وكذلك السماح بفهم واضح للتآصر. وللحصول على اعلى تجزئة تماثلية . يجب اتباع طريقة ذات خمس خطوات . اولاً . يفصل التجمع الاساس الى قسمين : احدهما تجمع اوربتالات الغلاف التكافؤي على الذرة المركزية الفريدة A . ويتكون القسم الثاني من الاوربتالات على الذرات المحيطة . ثانيا . تتجمع اوربتالات الذرات المحيطة في تجمعين من الاوربتالات المتكافئة . اي الاوربتالات التي تتبادل بعضها مع البعض الآخر بعمليات التماثل . ثالثاً . يستعمل كل تجمع وجد في الخطوة الثانية بشكل قاعدة للتمثيل . ويحلل هذا التمثيل الى مكونات التمثيلات غير المختزلة . رابعاً . تتحد اوربتالات التجمع الاساس في SALC's المطابقة للتمثيلات غير المختزلة التي وجدت في الخطوة الثالثة . خامساً تصنيف اوربتالات الغلاف التكافؤي للذرة المركزية حسب التمثيلات غير المختزلة التي تكون قاعدتها . بعد ذلك تحوّل المحددة الزمنية الى عوامل متجمعة يعود كل منها الى التمثيل غير المختزل . والآن توضح هذه الطريقة لوضع المحددة الزمنية بالنسبة لجزيئة BF_3

الخطوة الاولى : يوجد لذرة البورون المركزية اربعة اوربتالات اساس s^B , p_x^B , p_y^B . p_z^B . ويوجد لكل ذرة فلور ايضاً اربعة اوربتالات :

$s^{F1}, p_x^{F1}, p_y^{F1}$ $p_z^{F1}, s^{F2}, p_x^{F2}, \ldots, p_y^{F3}, p_z^{F3}$

ويتضح تعيين هذه الاوربتالات الاساس بالمحاور الاحداثية في الشكل الاتي :



الخطوة الثانية : لجزيئة BF_3 تماثل D_{3h} .يبين البحث ان العمليات في هذه المجموعة تتبادل الاوربتالات الاساس فقط خلال التجمعات الاربعة الآتية ولاتتبادل اوربتالات التجمعات المختلفة مطلقاً .

(1) s^{F1}, s^{F2}, s^{F3} (اوربتالات $s\sigma$) .
(2) $p_x^{F1}, p_x^{F2}, p_x^{F3}$ (اوربتالات $p\sigma$) .
(3) $p_y^{F1}, p_y^{F2}, p_y^{F3}$ (اوربتالات $\| p\pi$) .
(4) $p_z^{F1}, p_z^{F2}, p_z^{F3}$ (اوربتالات $\perp p\pi$) .

الخطوة الثالثة : يعطي كلّ من التجمعات في اعلاه تمثيلاً يمكن اختزاله والذي يختزل كالاتي :

$$\Gamma_{s\sigma} = A_1' + E'$$
$$\Gamma_{p\sigma} = A_1' + E'$$
$$\Gamma_{\| p\pi} = A_2' + E'$$
$$\Gamma_{\perp p\pi} = A_2'' + E''$$

الخطوة الرابعة : من المناسب في تطبيق عوامل الاسقاط لتكوين SALC's استعمال المجموعة الثانوية الدورانية النقية احادية المحور C_3 ، كما هو موضح في الفقرة (6.3) ، حيث تم بناء SALC's للتجمع من الاوربتالات المتطابقة مع اوربتالات $\perp p\pi$ الثلاثة ($(p_z$'s)) المساهمة هنا ، ويمكن بناء SALC's لتجمعات الاوربتالات الاخرى بالطريقة نفسها . وفي الحقيقة ، يبين التفكير البسيط وجوب امتلاكها الشكل نفسه في كل الحالات . وهكذا ، نحصل على :

$$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$\psi_{Ea} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

$$\psi_{Eb} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_3)$$

حيث تمثل A تجمعات A_1', A_2' أو A_2'' وتمثل E تجمعات E' أو E'' وتمثل ϕ_1, ϕ_2 و ϕ_3 التجمع المناسب من الاوربتالات الذرية على ذرات الفلور .

الخطوة الخامسة : من فحص جدول خاصية D_{3h} نجد ان اوربتالات الغلاف التكافؤي لذرة البورون المركزية تتحوّل كالاتي :

$$A_1': s^B$$
$$A_2'': p_z^B$$
$$E': p_x^B, p_y^B$$

يمكن الآن ملاحظة امكانية تجزئة المعادلة الزمنية الى المتجمعات الاتية :

$$\begin{aligned}
&A_1' \text{ block } (3\times 3):\ \psi_A{}^{s\sigma}, \psi_A{}^{p\sigma}, s^{\mathrm{B}}\\
&A_2' \text{ block } (1\times 1):\ \psi_A{}^{\|p\pi}\\
&\text{two } E' \text{ blocks } (4\times 4):\ \psi_{Ea}{}^{s\sigma}, \psi_{Ea}{}^{p\sigma}, \psi_{Ea}{}^{\|p\pi}, p_x{}^{\mathrm{B}}\\
&\qquad \psi_{Eb}{}^{s\sigma}, \psi_{Eb}{}^{p\sigma}, \psi_{Eb}{}^{\|p\pi}, p_y{}^{\mathrm{B}}\\
&A_2'' \text{ block } (2\times 2):\ \psi_A{}^{\perp p\pi}, p_z{}^{\mathrm{B}}\\
&\text{two } E'' \text{ blocks } (1\times 1):\ \psi_{Ea}{}^{\perp p\pi}\\
&\qquad \psi_{Eb}{}^{\perp p\pi}
\end{aligned}$$

وهذا هو أبعدمايمكن ان تأخذ بنا الاعتبارات التماثلية وحدها . وفيما يأتي التجمع من المعادلات الزمنية التي ينبغي حلها بالنسبة لطاقات الاوربتالات الجزيئية :

$$A_1':\ \begin{vmatrix} H_{s^{\mathrm{B}},s^{\mathrm{B}}}-E & H_{s^{\mathrm{B}},s\sigma} & H_{s^{\mathrm{B}},p\sigma}\\ H_{s^{\mathrm{B}},s\sigma} & H_{s\sigma,s\sigma}-E & H_{s\sigma,p\sigma}\\ H_{s^{\mathrm{B}},p\sigma} & H_{s\sigma,p\sigma} & H_{p\sigma,p\sigma}-E \end{vmatrix}=0$$

$$A_2':\ E=H_{\|p\pi,\|p\pi}$$

$$E':\ \begin{vmatrix} H_{p_x{}^{\mathrm{B}},p_x{}^{\mathrm{B}}}-E & H_{p_x{}^{\mathrm{B}},s\sigma} & H_{p_x{}^{\mathrm{B}},p\sigma} & H_{p_x{}^{\mathrm{B}},\|p\pi}\\ H_{p_x{}^{\mathrm{B}},s\sigma} & H_{s\sigma,s\sigma}-E & H_{s\sigma,p\sigma} & H_{s\sigma,\|p\pi}\\ H_{p_x{}^{\mathrm{B}},p\sigma} & H_{s\sigma,p\sigma} & H_{p\sigma,p\sigma}-E & H_{p\sigma,\|p\pi}\\ H_{p_x{}^{\mathrm{B}},\|p\pi} & H_{s\sigma,\|p\pi} & H_{p\sigma,\|p\pi} & H_{\|p\pi,\|p\pi}-E \end{vmatrix}=0$$

$$A_2'':\ \begin{vmatrix} H_{p_z{}^{\mathrm{B}},p_z{}^{\mathrm{B}}}-E & H_{p_z{}^{\mathrm{B}},\perp p\pi}\\ H_{p_z{}^{\mathrm{B}},\perp p\pi} & H_{\perp p\pi,\perp p\pi}-E \end{vmatrix}=0$$

$$E'':\ E=H_{\perp p\pi,\perp p\pi}$$

يوجد مجموع كلي من 21 عنصراً متميزاً في المصفوفة ينبغي حسابها عوضاً عن $(16^2+16)/2=136$ اذا لم تكن هناك تجزئة تماثلية . ومن الواضح أن ذلك يعمل على توفير وقت وجهد اكثر ، لكن حساب 21 عنصراً في المصفوفة يمكن ان يكون متعباً جداً اعتماداً على الدقة المطلوبة .

تستخدم طرق تقريبية مختلفة لحساب عناصر المصفوفة . في احدى هذه الطرق ، يعّد تداخل الاوربتالات على الذرات غير المتآصرة مساوياً صفراً . وفي هذه الحالة ، يلغي ذلك اربعة من العناصر المتميزة للمصفوفة سوية ، مثل :

$$A_1' \text{ block: } \int \psi_A{}^{s\sigma}\mathscr{H}\psi_A{}^{p\sigma}\,d\tau$$

$$E' \text{ block: } \int \psi_E{}^{s\sigma}\mathscr{H}\psi_E{}^{p\sigma}\,d\tau$$

$$\int \psi_E{}^{s\sigma}\mathscr{H}\psi_E{}^{\|p\pi}\,d\tau$$

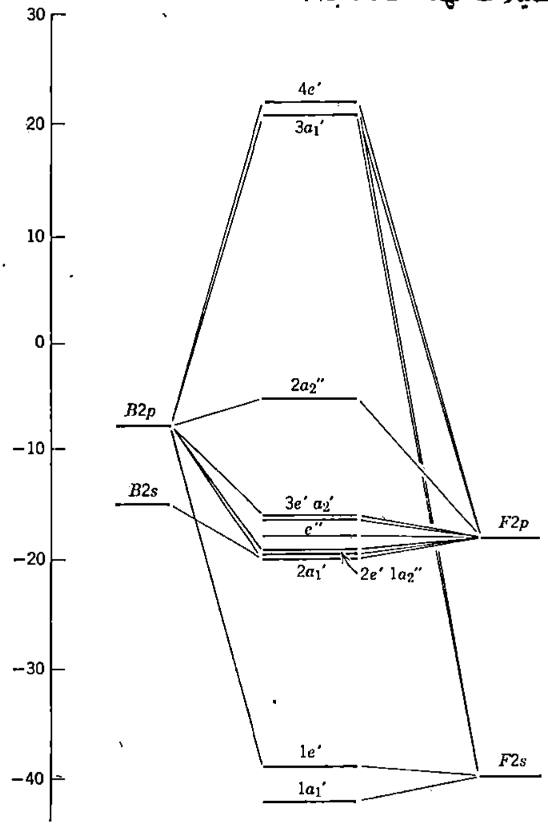
$$\int \psi_E{}^{p\sigma}\mathscr{H}\psi_E{}^{\|p\pi}\,d\tau$$

وحتى عند عدم جعل اي من عناصر المصفوفة مساوياً صفراً ، تستخدم قواعد شبه اولية لحسابها . ومن هذه القواعد الشائعة التي يجب التحقق منها بطرق قصيرة ، او تعرض لتطويرات مختلفة بسيطة :

1. يعود كل عنصر مصفوفة قطري بصورة مباشرة ، وكذلك علاقات SALC ، بأخذ التداخل او عدم اخذه بنظر الاعتبار ، الى الطاقات الطيفية للاوربتالات الذرية المكونة SALC تحت الدرس .

2 تجعل العناصر اللاقطرية متناسبة مع التداخل بطريقة واضحة .

ويبين الشكل (8.11) مخطط مستوى الطاقة الاوربتالي لجزيئة BF_3 اعتماداً على الحساب الذي يستخدم القاعدتين الاوليتين اللتين ذكرتا في اعلاه . ويعطي الملحق VI بعض التفصيلات لهذا الحساب .



شكل 8.11 مخطط مستوى الطاقة الاوربتالي لجزيئة BF_3 اعتماداً على حساب هوكيل الموسع البسيط ، المبين في الملحق VI . تعمل الالكترونات 24 الموجودة (باهمال الكترونات 1s) على ملء الاوربتالات الجزيئية حتى اوربتال $3e'$.

ينبغي ان نذكر هنا كلمة اخيرة للتحذير . يتعامل النوع من الحسابات المعطى هنا مع اوربتالات الالكترون الواحد . ولايبين اي تفسير ايضاحيٌ للتبادل الالكتروني اوالتنافرات بين الالكترونات اذ يسهم كلاهما بدرجة رئيسة في الطاقة الحقيقية الكلية للترتيب الالكتروني . ويعطى ، حسب الطرق الاولية ، سماح ضمني لهذه التأثيرات ، خصوصا ، بالطريقة التي يتم فيها اختيار القيم العددية لعناصر المصفوفة القطرية الملغاة . تعد هذه الطريقة بالتأكيد تقريبية نوعاً ما ولهذا لايمكن اخذ النتائج بشكل تفصيلي دقيق .

8.7 العلاقة بين معالجات الاوربتال الجزيئي والتهجين :

بدون شك يتبين للتلميذ الذي يتذكر الفقرات السابقة من هذا الفصل ان معالجات التهجين والاوربتال الجزيئي تكون مرتبطة بصورة مألوفة اعتمادها المشترك على تماثل الجزيئة .والغرض من هذه الفقرة التعليق المباشر على العلاقة بينهما . تهيىء جزيئة BF_3 توضيحاً مناسباً لذلك .

لنأخذ بنظر الاعتبار اواصر σ ، اولاً . تؤكد طريقة التهجين على تكافؤ اواصر B-F الثلاث وتعطي تعريفا واضحاً بأنها تحتوي على خاصية اوربتالات s و p للذرة المركزية ، ولكنها لاتهيء اية طريقة مباشرة لحساب طاقة هذه الاواصر . تصف معالجة الاوربتال الجزيئي ضمنياً تداخلات B—F من نوع σ الثلاثة بكونها متكافئة وتعيّن اشتراك اوربتالات s و p للذرة المركزية بنسبها الصحيحة ، وهي ، على اية حال ، تهيىء طريقة مباشرة لحساب طاقة التداخل .

نفكر في طريقة التهجين بثلاثة ازواج الكترونية مكونة التجمع المتكافيء ، لاواصر σ المتمركزة . ومع انه لم يذكر بعد ، هناك ايضاً ثلاثة ازواج الكترونية اخرى تشغل اوربتالات σ على ذرات الفلور حيث وجهت بعيداً عن ذرة البورون المركزية . ومن الطرق الواضحة والشائعةلتعبيين كيفية توزيع هذه الازواج الالكترونية الستة ، بصورة اكثر دقة ، افتراض ان كل ذرة فلور تكون اوربتالات sp المهجنة ، احدها موجه باتجاه ذرة البورون والثاني بعيد عنها . يتداخل كل من المهجنات الاولى مع واحد من اوربتالات sp^2 المهجنة لذرة البورون ، ومن ثم يتمركز زوج من الالكترونات في منطقة التداخل لتكوين آصرة σ . ويحتوي كل من مهجنات sp الموجهة بعيداً عن ذرة البورون على « زوج منفرد » lone pair من الالكترونات .

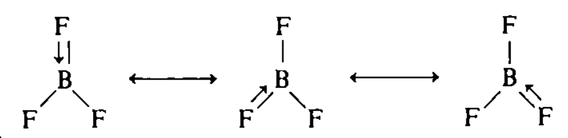
وكما يبين الشكل 8.11 . تعطي الاوربتالات $s^{F3}, p_x^{F1}, p_x^{F2}$, and p_x^{F3} (اي التجمع نفسه من الاوربتالات المشروح في $s^B, p_x^B, p_y^B, s^{F1}, s^{F2}$. اعلاه المسؤول عن اواصر σ المتمركزة والازواج المنفردة σ المتمركزة) الاوربتالات الجزيئية A'_1 و E'، يتضح ان واحداً من الاوربتالات الجزيئية A'_1 و E' يتآصر بقوة وتشغله الازواج الالكترونية الثلاثة . اذ يتطابق ذلك مع الازواج الثلاثة من الالكترونات σ التآصرية المتمركزة حسب صورة التهجين . توجد بعد ذلك ثلاثة ازواج اكثر أو اقل من الالكترونات غير التآصرية تشغل اوربتالات A'_1 و E' التالية ، اذ تتطابق هذه مع الازواج المنفردة حسب صورة التهجين .

يبين التطابق الذي ذكر في اعلاه ان معالجات التهجين والاوربتال الجزيئي . على الرغم من اختلاف نقاط البدء فيها والطرق المتناقضة لتصورالتآصر . تنتهي عادة بقول الشيء نفسه عن التآصر ؛ ذلك تنقل المعلومات بطرق مختلفة . وقد تكون لكل منها فائدة في اغراض معينة . تعد طريقة التهجين بسيطة وتؤكد بصورة مباشرة على تكافؤ الاواصر . اما معالجة الاوربتال الجزيئي فانها اكثر مرونة وتهيىء ميكانيكية لاجراء الحسابات .

نعود الآن الى تآصر π في BF_3 . يلاحظ بشأن طريقة الاوربتال الجزيئي ان تآصر π في المستوي مستحيلة عملياً . يكون التجمع من اوربتالات π في المستوي على ذرات الفلور. اوربتالات p_y^{F1} و p_y^{F2} و p_y^{F3} و SALC's التي تعود الى تمثيلات A'_2 و E' . لاتمتلك ذرة البورون اوربتال الغلاف التكافؤي ذي تماثل A'_2 . وتستطيع اوربتالات p_x و p_y . التي تمتلك تماثل E' . التداخل مع اوربتالات s و p_x في الفلور بصورة افضل من تداخلها مع اوربتالات p_y . ويساند نوع الحسابات الذي يؤدي الى الشكل 8.11 هذا الاستنتاج . تؤدي معالجة التهجين . بالطبع الى النتيجة نفسها . بافتراض ان اوربتالات s^B, p_x^B . و p_y^B تستخدم بصورة كاملة في تكوين مهجنات σ . ولايترك اي اوربتال في المستوي لتكوين اواصر π . ينبغي ان نؤكد انه ليس من الضروري لأي من التقريبين استثناء تداخل π في المستوي كلياً ، وبالأحرى . في كل حالة . يفترض ان يعين تآصر σ قبل بلوغه الذروة .

واخيراً . نأتي الى تآصر π $\perp$ او خارج المستوي out-of-plane . افترض في طريقة آصرة التكافؤ لتهجين sp^2 ، كخطوة اولى ، بقاء اوربتال واحد . p_z^B ؛ على الذرة المركزية . يمتلك هذا الاوربتال امكانية متساوية للتداخل مع اي واحد من اوربتالات p_z^F . وينبغي تفسير صورة مهجن الريزونانس . يؤدي الريزونانس من بين

البنيات المتكافئة الثلاث . كما هو مبين في ادناه . الى معدل يساوي ثلث آصرة π لكل زوج $B \cdots F$:



توصل طريقة الاوربتال الجزيئي الى الاستنتاج نفسه بموجب الحقيقة في ان التجمع من اوربتال $\perp p\pi$ ، p_z^{F1}, p_z^{F2} و p_z^{F3} تكون SALC's ذات تماثلات A_2'' و E'' . ونظراً لانعدام وجود اوربتالات بالتماثل الاخير على ذرة البورون . فان E'' في SALC's بحد ذاتها . زوج منحل غير تاصري من الاوربتالات الجـزيئية . يتداخـل A_2'' SALC مع اوربتال p_z^B . ذي تماثل A_2'' . لتكوين اوربتال جزيئي ارتباطي واحد من نوع $\pi \perp$ واخر مضاد الارتباط . حيث تسهم فيها بصورة متساوية اوربتالات p_z الثلاثة للفلور .

وفي الختام . ينبغي ان ىدكر نقطة مقارنة اخرى . يعد وصف الاوربتال الجزيئي لبنية حالة الاستقرار الالكترونية في الجزيئة مكافئاً اساساً للوصف الذي تهيئة معالجة التكافؤ وتطبيق فرضية التهجين . وهو ليس افضل وصفياً. وحين يكون الاهتمام بالاطياف او ظواهر اخرى تشتمل على حالات التهيج . فان هناك . بصورة عامة . فائدة وصفية مميزة لطريقة الاوربتال الجزيئي لان نظرية آصرة التكافؤ لاتأخذ بوضوح اية اوربتالات فارغة . وهكذا . تستبعد جميع الحالات مضادة التآصر وبعض الحالات غير التآصرية في الغالب . من ناحية اخرى . تتعامل نظرية الاوربتال الجزيئي بوضوح مع الاوربتالات جميعها التي يمكن عملها من التجمع الاساس . فيما اذا كانت . تآصرية او غير تآصرية او مضادة التاصر . مملوءة او فارغة .

8.8 الاوربتالات الجزيئية لجزيئات ثماني ورباعي السطوح المنتظمين :

للجزيئات او الايونات المعقدة ذات بنية ثماني السطوح . AB_6 . او رباعي السطوح . AB_4 . . اهمية خاصة لانها تحدث في الغالب . خاصة في كيمياء الفلزات الانتقالية . والأبعد من ذلك لانها نماذج يمكن ان يرجع لها العديد مـن الجزيئات والمعقدات ذات التماثل الواطيء . نقدم هنا بشكل ملخص التحليل التماثلي المؤدي الى حساب الاوربتال الجزيئي لكل من هذه الحالات . والخطوات المتبعة هي الخمس نفسها المبينة في الفقرة 8.6 والموضحة هناك لجزيئة BF_3 . يمثل التحقق من النتائج في كل مرحلة تمرينا مفيداً جداً للتلميذ .

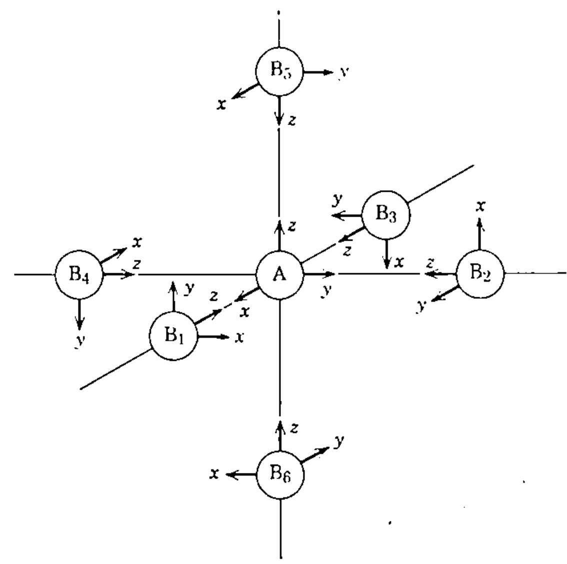
AB_6 ثماني السطوح :

الخطوة الاولى : نفترض ان للذرة المركزية A اوربتالات s, p و d في الغلاف التكافؤي وان لكل ذرة B اوربتالات s . p في غلافها التكافؤي . وعليه . يوجـــد 33 اوربتالاً في التجمع الاساس : تسعة للذرة المركزية و 24 للتجمع من ذرات B الست المتكافئة .

الخطوة الثانية : التماثل هو O_h . تؤدي عمليات هذه المجموعة الى تقسيم اوربتالات ذرة الليكاند الى ثلاثة تجمعات . ونستعمل الشكل . 8.12 . ليجد د أرقام الذرات والاحداثيات المحلية .

التجمع الاول :اوربتالات s الستة .

التجمع الثالث : اوربتالات p_x و p_y الاثنا عشر .



شكل 8.12 النظام الاحداثي للجزيئة او الايون المعقد AB_6 ثماني السطوح.

الخطوة الثالثة : يعطي كل من التجمعات في اعلاه تمثيلاً يمكن اختـزالـه كـالآتي

التجمع الاول : $1:\ \Gamma_{s\sigma} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$

التجمع الثاني : $2:\ \Gamma_{p\sigma} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$

التجمع الثالث : $3:\ \Gamma_{p\pi} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$

الخطوة الرابعة : لايعد اشتقاق التجمع الكامل من SALC's طفيفاً في هذه الحالة بسبب الانحلالات وبسبب حقيقة انعدام وجود اي من المجاميع الثانوية الدورانية النقية يعمل على تحويل جميع هذه الانحلالات الى تجمعات متميزة من المعقد ، تمثيلات احادية البعد . على اية حال . تبين الدراسة البسيطة ان من الحماقة الانغماس فـــي الاستنتاج الصعب باستعمال الكثيرمن الورق والاقلام وبالصبرلتكوين جميع SALC's الممكنة . اولا ، ننظرمقدماً الى الخطوة الخامسة ونلاحظ اي التمثيلات توسعها اوربتالات الغلاف التكافؤي ، لكون تداخلات A-B ممكنة في هذه التمثيلات ولذلك فانها الوحيدة التي نحتاج الى معرفتها في معظم الاغراض .

الخطوة الخامسة : يظهر البحث في جدول خاصية O_h بصورة مباشرة ان اوربتالات s, p ، d توسع التمثيلات كالآتي

$$s: A_{1g}$$
$$d_{x^2-y^2}, d_{z^2}: E_g$$
$$p_x, p_y, p_z: T_{1u}$$
$$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}: T_{2g}$$

الخطوة الرابعة المنقحة : والآن نكون SALC's المفيدة فقط يمكن ان تتكون A_{1g} SALC's بصورة منسقة بواسطة عوامل الاسقاط وهي

$$\psi_{A_{1g}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6) \quad \phi_i = s^i \quad \text{or} \quad p_z^i$$

وتتم الطريقة البسيطة الآن بدمج الاوربتالات الاساسية لليكاند ، وذلك بأخذ اوربتالات كل تجمع بصورة منفصلة ، الى اوربتالات E_g, T_{1u} ، T_{2g} اللازمة ، وبالبحث ، لجعلها متوافقة ، عن اساس واحد الى واحد ، لاوربتالات الذرة المركزية

التي تتداخل معها . فمثلاً ، يجب ان تتكون تجمعات $s\sigma$ و $p\sigma$ و T_{1u} من $\phi_1 - \phi_3$ ، $\phi_2 - \phi_4$ و $\phi_5 - \phi_6$ لتتوافق مع اوربتالات p_x, p_y و p_z ، على التوالي ، للذرة المركزية . وبالاستمرار في هذه الطريقة وجعل SALC's معدلة ، نحصل على :

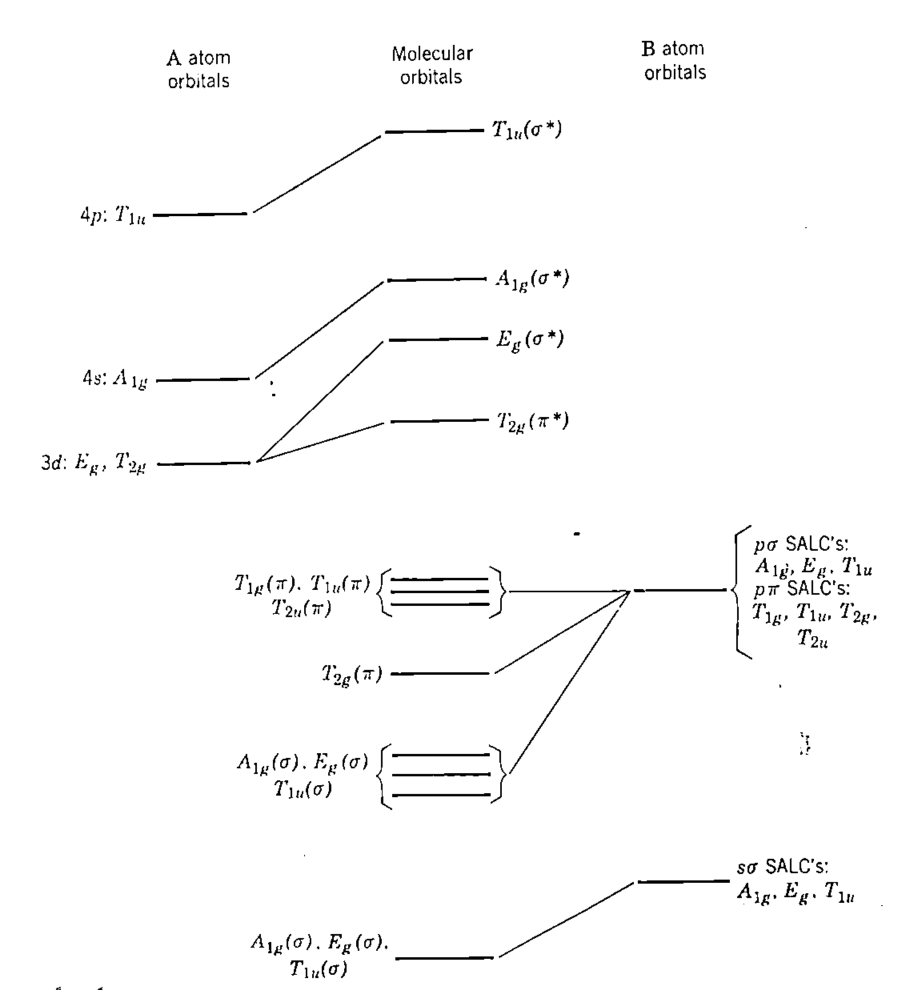
$$\psi_{E_g} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{\sqrt{12}}(2\phi_5 + 2\phi_6 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3 - \phi_4) \\ \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4) \end{Bmatrix} \text{matching} \begin{Bmatrix} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{Bmatrix}$$

$$\psi_{T_{1u}} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_3) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_5 - \phi_6) \end{Bmatrix} \text{matching} \begin{Bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{Bmatrix}$$

$$\psi_{T_{2g}} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}(p_y^{1} + p_x^{5} + p_x^{3} + p_y^{6}) \\ \frac{1}{2}(p_x^{2} + p_y^{5} + p_y^{4} + p_x^{6}) \\ \frac{1}{2}(p_x^{1} + p_y^{2} + p_y^{3} + p_x^{4}) \end{Bmatrix} \text{matching} \begin{Bmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \\ d_{xy} \end{Bmatrix}$$

لقد أهمل T_{1u} SALC's الذي يتكون من اوربتالات π لان الحسابات تبين بصورة عامة ان اوربتالات p للذرة المركزية تتداخل معها بدرجة ضعيفة مقارنة بتداخلها مع T_{1u} SALC's المتكون من اوربتالات الليكاند من نوع σ .

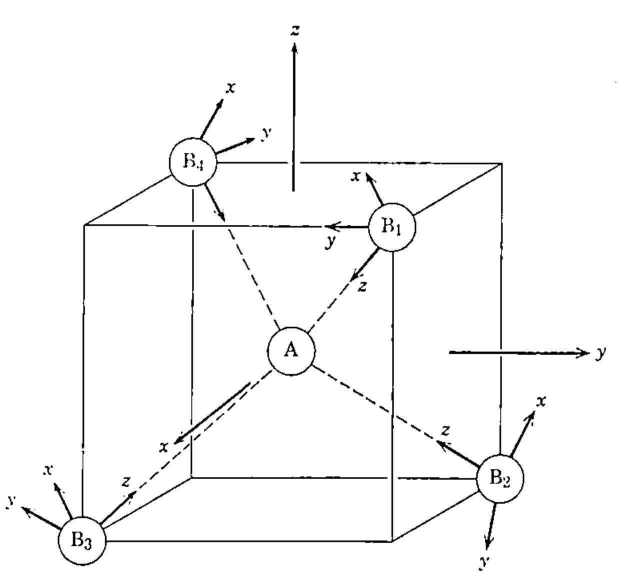
يبين الشكل 8.13 مخطط الاوربتال الجزيئي التقريبي من النوع الاعتيادي . من الـواضـح ان التفاصيل تعتمد على الطاقات النسبية للاوربتالات الذرية المختلفة ؛ يفترض المخطط المبين علاقات نموذجية للذرة المركزية في السلسلة الانتقالية الاولى في حالة الاكسدة الاعتيادية (اي 2+ أو3+) وذرات الليكاند الخفيفة مثل الفلور أو الاوكسجين .



شكل 8.13 مخطط الاوربتال الجزيئي التقريبي لجزيئة أو الايون AB_6 ثماني السطوح ، اذ تمثل A ايوناً ثنائياً او ثلاثياً موجباً من السلسلة الانتقالية الاولى وتمثل B ذرات الفلور اوالاوكسجين اوالكلــور.

AB_4 رباعية السطوح :

الخطوة الاولى : مرة اخرى . تستعمل الذرة الفلزية اوربتالات s, p و d ، وسنستعمل لذرات B اوربتالات s و p من نوع σ واوربتالين من $p\pi$ على كل منها ، لتعطي تجمعاً أساساً من 225 اوربتالاً . وتحدد هذه الاوربتالات كما هو مبين في الشكل 8.14 .



شكل 8.14 النظام الاحداثي للجزيئة او الايون المعقد AB_4 رباعي السطوح . يقع الموجه x على كل ذرة B في مستوي يحتوي ايضاً على المحور z للذرة A .

الخطوة الثانية : تصنف عمليات المجموعة T_d اوربتالات ذرة الليكاند الى التجمعات الآتية :

التجمع الأول : اوربتالات $s\sigma$ الأربعة .

التجمع الثاني : اوربتالات $p\sigma$ الأربعة .

التجمع الثالث : اوربتالات π الثمانية .

الخطوة الثالثة : تكون التمثيلات المعطاة حسب كل من هذه التجمعات كالآتي :

التجمع الأول والثاني : $\Gamma_\sigma = A_1 + T_2$

التجمع الثالث : $\Gamma_\pi = E + T_1 + T_2$

الخطوة الرابعة : تكون SALC's كالآتي :

$$\psi_{A_1} = \tfrac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4) \quad \text{matching } s^A\text{, where } \phi_i = p_z{}^i \text{ or } s^i$$

$$\psi_E = \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}(p_x{}^1 - p_x{}^2 - p_x{}^3 + p_x{}^4) \\ \frac{1}{2}(p_y{}^1 - p_y{}^2 - p_y{}^3 + p_y{}^4) \end{Bmatrix} \quad \text{matching} \quad \begin{Bmatrix} d_{z^2} \\ d_{x^2-y^2} \end{Bmatrix}$$

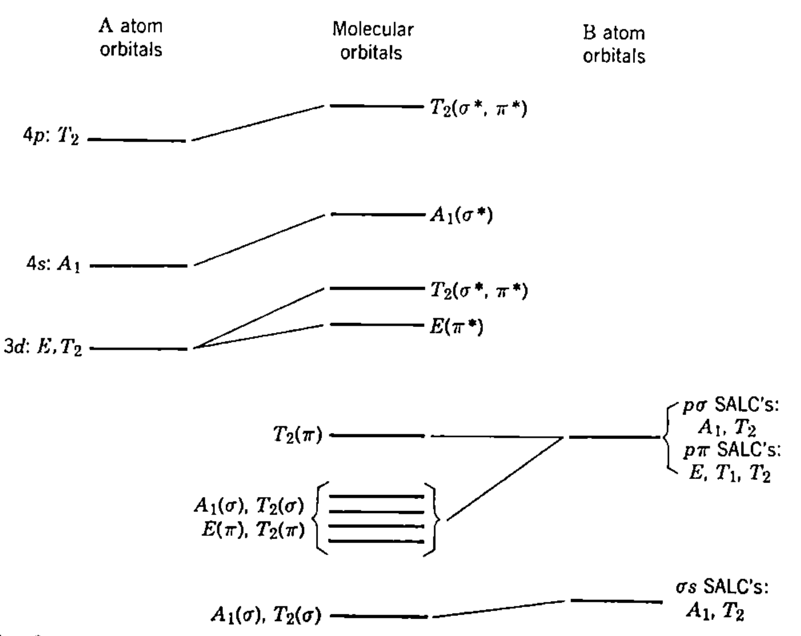
$$\psi_{T_2(\sigma)} = \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}(\phi^1 - \phi^2 + \phi^3 - \phi^4) \\ \frac{1}{2}(\phi^1 + \phi^2 - \phi^3 - \phi^4) \\ \frac{1}{2}(\phi^1 - \phi^2 - \phi^3 + \phi^4) \end{Bmatrix} \quad \text{matching} \quad \begin{Bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{Bmatrix}$$

$$\psi_{T_2(\pi)} = \begin{cases} \frac{1}{4}(p_x^{\,1} + p_x^{\,2} - p_x^{\,3} - p_x^{\,4}) \\ \qquad + \frac{\sqrt{3}}{4}(-p_y^{\,1} - p_y^{\,2} + p_y^{\,3} + p_y^{\,4}) \\ \frac{1}{4}(p_x^{\,1} - p_x^{\,2} + p_x^{\,3} - p_x^{\,4}) \\ \qquad + \frac{\sqrt{3}}{4}(p_y^{\,1} - p_y^{\,2} + p_y^{\,3} - p_y^{\,4}) \\ -\frac{1}{2}(p_x^{\,1} + p_x^{\,2} + p_x^{\,3} + p_x^{\,4}) \end{cases} \quad \text{matching} \quad \begin{Bmatrix} d_{yz} \\ d_{xz} \\ d_{xy} \end{Bmatrix}$$

الخطوة الخامسة : تعود اوربتالات الغلاف التكافؤي للذرة المركزية الى التمثيلات الآتية

$$s:\ A_1$$
$$d_{z^2},\ d_{x^2-y^2}:\ E$$
$$p_x,\ p_y,\ p_z:\ T_2$$
$$d_{xy},\ d_{xz},\ d_{yz}:\ T_2$$

يعطي الشكل (8.15) مخطط مستوى الطاقة المعتمد على القياسات النموذجية لأيون السلسلة الانتقالية الأولى M^{2+} وايونات Cl^-



شكل 8.15 مخطط مستوى الطاقة التقريبي لجزيئة أو معقد AB_4 رباعي السطوح ، اذ تمثل A ايوناً ثنائياً موجباً من السلسلة الانتقالية الاولى وتمثل B ذرات اوكسجين اوكلور .

8.9 الاوربتالات الجزيئية للمركبات الساندويشية الفلزية :

ينطبق الاصطلاح « المركبات الساندويشية الفلزية» (metal sandwich compounds)على المركبات من النوع $(C_nH_n)_2M$. مثل $(C_5H_5)_2Fe$ و $(C_6H_6)_2Cr$. حيث تقع الذرة الفلزية بين نظامين حلقيين متوازيين من الهيدروكاربونات الدائرية . لكن الاصطلاح يستعمل بمعنى أوسع ليشمل . اضافة لذلك . جميع المركبات التي تحتوي في الأقل على حلقة هيدروكاربونية دائرية واحدة ، C_nH_n . مثل C_6H_6 ، C_5H_5 ، C_4H_4 ، C_7H_7 . ترتبط مع الذرة الفلزية بطريقة تقع فيها الذرة الفلزية على طول محور التماثل – مرة للحلقة وهكذا ترتبط بصورة متكافئة بجميع ذرات الكاربون في الحلقة .

وهكذا . اضافة الى الجزيئات ذات التماثل العالي المبينة في أعلاه يشير الاصطلاح ايضا الى مثل هذه المركبات احادية الحلقة مثل C_5H_5NiNO، $C_6H_6Cr(CO)_3$ $[C_7H_7Mo(CO)_3]^+$ و $C_5H_5Fe(CO)_2C_2H_5$ وأنظمة حلقية ممزوجة مثل $(C_5H_5)(C_7H_7)V$ و $(C_5H_5)(C_6H_6)Mn$. ينبغي ان يلاحظ ايضا ان هناك مركبات . مثل $(C_5H_5)_2MoH_2$ لا تكون فيها الحلقات متوازية تماما . ومع ذلك يعتقد ان تآصر فلز–حلقة مايزال متماثلا حول محور التماثل لكل حلقة . ومن الضروري ان يأخذ التماثل في مثل هذه الحالات المظاهر نفسها كما في الجزيئات الأكثر تماثلا ولكنه لايمكن بالطبع ان يعامل بالدرجة نفسها من الدقة بالنسبة للتماثل .

لا يتناسب تماماً المركب الساندويشي الفلزي مع الفرضية السابقة للجزيئة من نوع AB_n . لأن ذرات الليكاند تتداخل بقوة بعضها مع البعض الآخر اضافة الى تداخلها مع الذرة المركزية . من المفضل توسيع الشرح ليشمل هذه الجزيئات لأنها تهيىء أمثلة واضحة ومهمة عن كيفية معاملة الوضعية التي تكون فيها الليكاندات في المعقد نوعيات متعددة الذرة مع تجمع داخلي من الاوربتالات الجزيئية يشوش بالتداخل مع الاوربتالات الذرية للذرة المركزية .

باستخدام الفيروسين ferrocene, $(C_5H_5)_2Fe$ كمثال . يمكن توضيح الفرضيات الأساسية جميعاً لمعالجة الاوربتال الجزيئي للصنف الكلي من الجزيئات . وحسب ذلك ، سنعامل اولاً الفيروسين بالتفصيل ومن ثم نبين باختصار تطبيق الطريقة على حالات قليلة أخرى .

الفيروسين (Ferrocene) :

ان الطريقة الأساسية تتم في بناء الاتحادات الخطية لجميع اوربتالات $p\pi$ للحلقتين من C_5H_5 اللتين تعودان الى التمثيلات غير المختزلة لمجموعة النقطة الجزيئية D_{5d}^{*} . لتصنيف الاوربتالات في الغلاف التكافؤي للذرة الفلزية حسب تماثلها في مجموعة النقطة. ومن ثم دمج اوربتالات الفلز والحلقة الى اوربتالات جزيئية للجزيئة الكلية . ينتج الاختلاف المهم عما اجري سابقا في معالجة جزيئات AB_n من التداخل القوي فيما بين الجزيئات المختلفة المحيطة نفسها . وبسبب ذلك . يفضل اولاً ايجاد الاوربتالات الجزيئية المحلية وطاقاتها ومن ثم صياغة تداخلات $B \cdots A$ بدلالة الاوربتالات الجزيئية المحلية المستحدثة لمجاميع ذرات الليكاند – في هذه الحالة . حلقات C_5H_5 – بدلاً من بين A، وكل ذرة منفردة من B .

ولبناء الاتحادات الخطية المناسبة من اوربتالات $p\pi$. يمكن استخدام النتائج التي حصلنا عليها لحلقة C_5H_5 الاحادية . وقد تم بنـــاء الاوربتالات الجزيئية لمثل هذه الحلقة بواسطة الاتحاد الخطي للاوربتالات الذرية وتحوّلت بصورة صحيحة بالدورانات التي تعود الى مجموعة C_5 (انظر : الجدول 7.1) . وهي تعود الى التماثل A ، E_1 و E_2 . يترتب التجمع من اوربتالات $p\pi$ العشرة الذي تهيئه اثنتان من هذه الحلقات كما هي عليه في جزيئة الفيروسين التي توسع التمثيلات الآتية من D_{5d} :

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}$	$2S_{10}^3$	$5\sigma_d$
Γ_π	10	0	0	0	0	0	0	2

$$\Gamma_\pi = A_{1g} + A_{2u} + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}$$

وهكذا . يلاحظ اننا نحتاج في النظام المتكون من حلقتين الى اوربتالين من A واحد متماثل والآخر مضاد التماثل للانقلاب في المركز . واوربتالين من نوع E_1 واحد متماثل والآخر مضاد التماثل . وأخيراً . اوربتالين من E_2 أحدهما متماثل والآخر مضاد التماثل

من الواضح ان فرق الطاقة بين روتومرات staggered rotomers (D_{5h}) و (D_{5d}) eclipsed للفيروسين قليل جداً (اقل او يساوي كيلو سعرة واحدة لكل مول) . مع احتمال كون الاخير اكثر استقراراً . (انظر : .
[cf. R. K. Bohn and A. Haaland, *J. Organomet. Chem.*, 5, 470 (1966)]
ويعد التماثلان مناسبين بصورة متساوية لشرح التآصر . ونظراً لان جميع المصادر استخدمت D_{5d} . نأخذ الاختيار نفسه هنا .

للانقلاب في المركز . ومن السهولة كتابة العلاقات لهذه الاوربتالات باجراء الاتحادات المناسبة للاوربتالات الموجودة بالفعل للحلقات الاحادية . في عمل ذلك . سنشير الى الحلقات والاوربتالات كما هو مبين في الشكل (8.16) . ومن المهم جداً هنا ملاحظة انه تم اختيار اتجاهات اوربتالات $p\pi$ بحيث تشير جميع فصوصها الموجبة باتجاه الذرة الفلزية . وهكذا . يكون المحور $+z$ للحلقة الأولى بالاتجاه المعاكس للمحور $+z$ للحلقة الثانية .

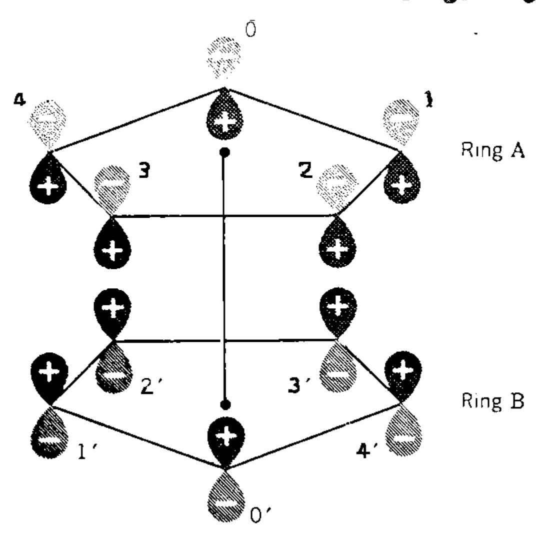
وبالاشارة الى جدول خاصية D_{5d} . يلاحظ ان اوربتال A_{1g} يجب ان يكون متماثلا للانقلاب في مركز التماثل . ويحقق هذا المطلب بالاتحاد الآتي لاوربتالات A في الحلقتين .

$$\psi(A_{1g}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(A) + \psi_2(A)]$$

اذا استخدمت الرموز السفلية 1 و 2 لتشير الى الحلقتين . يمكن ان يلاحظ بسهولة ايضا ان الدالة التي تم الحصول عليها $\psi(A_{1g})$ تحقق جميع متطلبات التماثلات الأخرى . وللحصول على اوربتال مضاد التماثل للانقلاب في النظام المتكون من حلقتين نأخذ الاتحاد الخطي الآتي :

$$\psi(A_{2u}) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(A) - \psi_2(A)]$$

مرة أخرى . يبين الاختبار البسيط ان هذا الاوربتال . $\psi(A_{2u})$. يحقق جميع متطلبات التماثل للتمثيل A_{2u} .



شكل 8.16 مخطط يبين اوربتالات $p\pi$ على الحلقتين المستعملة لبناء الاوربتالات الجزيئية لجزيئة bis(cyclopentadienyl)

تستخد م الطريقة نفسها تماما لاوربتالات E_1 و E_2 . وباختبار الاتحادات القياسية من اوربتالات E_1 و E_2 للحلقات الأحادية للحصول على دوال متماثلة ومضادة التماثل بالنسبة للانقلاب . وخاصة :

$$\psi(E_{1g}a) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1a) + \psi_2(E_1a)]$$

$$\psi(E_{1g}b) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1b) + \psi_2(E_1b)]$$

$$\psi(E_{1u}a) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1a) - \psi_2(E_1a)]$$

$$\psi(E_{1u}b) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_1b) - \psi_2(E_1b)]$$

$$\psi(E_{2g}a) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2a) + \psi_2(E_2a)]$$

$$\psi(E_{2g}b) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2b) + \psi_2(E_2b)]$$

$$\psi(E_{2u}a) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2a) - \psi_2(E_2a)]$$

$$\psi(E_{2u}b) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_1(E_2b) - \psi_2(E_2b)]$$

لذرة الحديد الفلزية . تمثل اوربتالات $3d$ الخمسة واوربتال $4s$. واوربتالات $4p$ الثلاثة اوربتالات الغلاف التكافؤي . يمكن التحقق من المميزات التحولية لهذه الاوربتالات في الحال بالبحث في جدول خاصية D_{5d} . والنتائج كالآتي :

A_{1g}: $4s, 3d_{z^2}$
E_{1g}: $(3d_{xz}, 3d_{yz})$
E_{2g}: $(3d_{xy}, 3d_{x^2-y^2})$
A_{2u}: $4p_z$
E_{1u}: $(4p_x, 4p_y)$

وهكذا . يوجد كليا تسعة عشر اوربتالات بضمنها الانحلالات ، ولكن بسبب مميزاتها التماثلية . كما هومبين في الفقرة 7.1 . ليس من الضروري حل المحددة الزمنية 19×19 . وبدلاً من ذلك ، نحصل على المحددات الصغيرة الاتية :

واحدة 3×3 للاوربتالات الجزيئية A_{1g} .

اثنتان 2×2 للاوربتالات الجزيئية E_{1g} (لهما الجذور نفسها)
اثنتان 2×2 للاوربتالات الجزيئية E_{2g} (لهما الجذور نفسها)
واحدة 2×2 للاوربتالات الجزيئية A_{2u} .
اثنتان 2×2 للاوربتالات الجزيئية E_{1u} (لهما الجذور نفسها) .

تعد اوربتالات E_{2u} الجزيئية على الحلقة هي نفسها اوربتالات E_{2u} الجزيئية للجزيئة الكلية لانه لاتوجد اوربتالات فلزية من نوع E_{2u} لتتداخل معها .

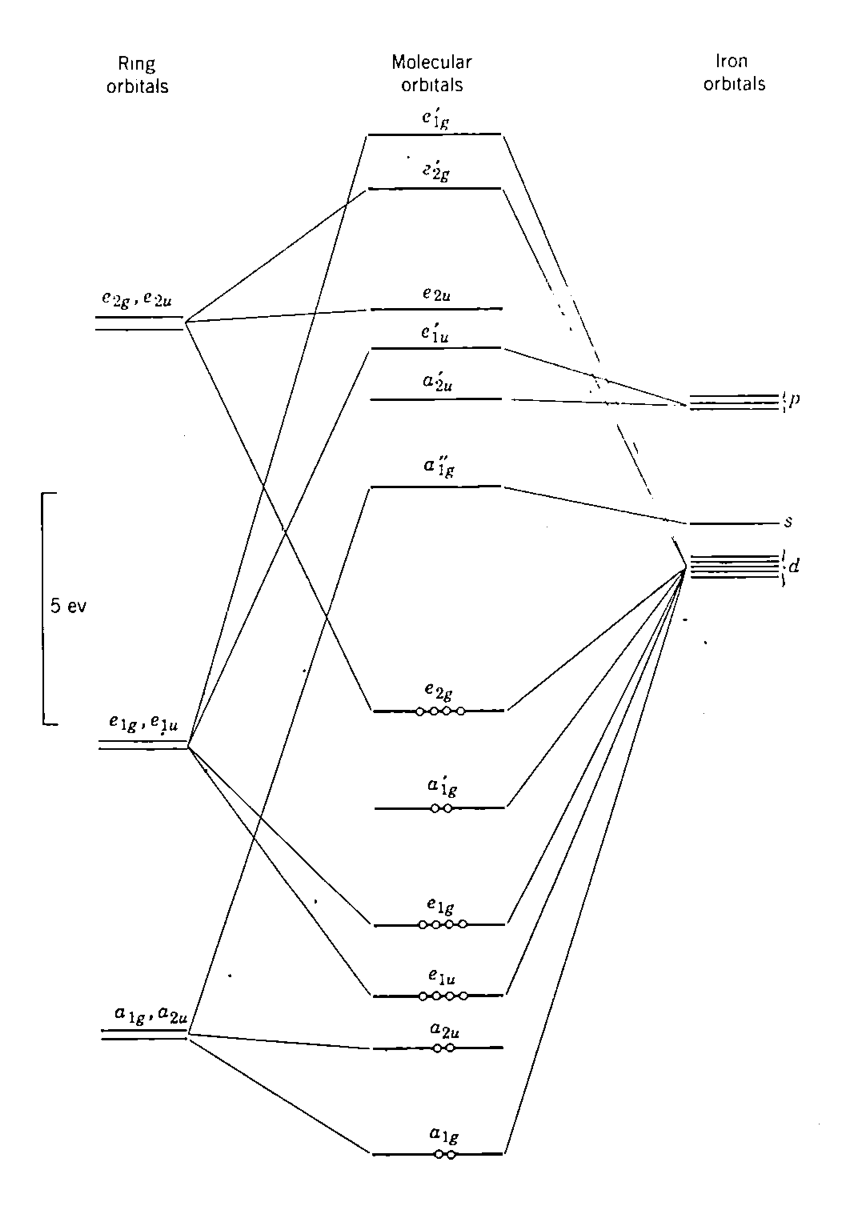
تختزل المسألة الان الى مسألة تعيين عناصر المصفوفة .

سوف لانشرح تفاصيل هذه الطريقة . لان القائمة في الملحق IX تبين العديد من من هذه الحسابات. يبين الشكل 8.17 مخطط مستوى الطاقة للفيروسين الناتج بأحدى هذه الطرق .

لقد عينا سابقاً طاقات اوربتالات الحلقة بنسبة بعضها الى البعض الاخر حسب تقريب هوكيل بوحدات β (جدول 7.1) ، وكما هو موضح في الملحق IV . نختار هنا القيمة « الطيفية » من β : 60 ~كيلو سعرة / مول . للاستخدام في بناء مخطط مستوى الطاقة . والابعد من ذلك . مادامت الحلقات منفصلة بمقدار 4 انكستروم في الجزيئة . فالافتراض المعقول واضح في انه لايوجد تداخل مباشر ذو اهمية بينها ، وهكذا . تؤخذ اوربتالات g و u ذات التماثل الدوراني نفسه على ان لها الطاقة نفسها

ويلاحظ ان هناك تسعة اوربتالات تاصرية . اكثر او اقل . تلك التي تمتلىء بالالكترونات الثمانية عشر الناتجة في انظمة π للحلقات وفي اوربتالات الغلاف التكافؤي للذرات الفلزية . يتغير الترتيب المضبوط للمستويات في بعض النواحي اعتماداً على الطرق الحسابية والتقريبات المستعملة في تعيين عناصر المصفوفة . للمركبات $(C_5H_5)_2M$ ، الاخرى ، يمكن الحصول على مخططات مستوى الطاقة التي لها المظاهر الوصفية نفسها ،

لكن الترتيب النسبي للاوربتالات الجزيئية التآصرية الاقل استقراراً يكون معرضاً للتغير بسبب التغير لكل من الطاقات النسبية لاوربتالات الفلز واللكا ند والقدرات النسبية لطاقات التداخل المختلفة . نتيجة لذلك ، يجب الحذر عند محاولة التعيين من المخطط المبني بصورة خاصة لمركب $(C_5H_5)_2M$ البنية الالكترونية لمركب اخر يحتوي على فلز مختلف .



شكل 8.17 مخطط مستوى الطاقة للفيروسين . طاقات الاوربتال الجزيئي هي الطاقات المحسوبةمن قبل Shustorovich و Dyatkina باستخدام طريقة المجال الذاتي self-consistent field procedure تعد مواقع اوربتالات الحلقة وذرة الحديد تقريبية .

ثنائي بنزين كروم (*Dibenzenechromium*) :

اذا افترض ان هذه الجزيئة تتكون من حلقتي بنزين موضوعتين على كل جهة من ذرة الكروم بحيث يكون مستواهما متوازيين ومحاور C_6 على استقامة واحدة . وقد يكون التماثل الجزيئي D_{6d} او D_{6h} معتمداً على كون الحلقات staggered او eclipsed. تبين دراسة الاشعة السينية للمركب المتبلور ان ذرة الكروم تقع في مركز الانقلاب بحيث تكون . في الحالة البلورية في الاقل . مجموعة النقطة الجزيئية D_{6h} . وهناك اثبات من اطياف الاشعة تحت الحمراء واطياف رامان في كون امتلاك الجزيئة تماثل D_{6h} في المحلول .

وبافتراض تماثل D_{6h} يمكن بسهولة تطوير نظام تآصر الاوربتال الجزيئي بصورة مشابهة لما هو مبين في اعلاه للفيروسين .مرة اخرى . نبدأ باوربتالات π . LCAO-MO للحلقة الاحادية ومن ثم دمجها للحصول على الاوربتالات التماثلية المناسبة للجزيئة الكلية .وبأستخدام اوربتالات $p\pi$ الاثني عشر للكاربون قاعدة لتمثيل مجموعة D_{6h} . وتحويل ذلك الى التمثيلات غير المختزلة . نجد ان الاوربتالات التماثلية يجب ان تعود الى التمثيلات غير المختزلة الاتية :

$$A_{1g}, A_{2u}, B_{2g}, B_{1u}, E_{1g}, E_{1u}, E_{2g}, E_{2u}$$

وبدمج اوربتالات E_2 ، A, B, E_1 للحلقات الاحادية الى اتحادات تماثلية ومضادة التماثل بالنسبة للانقلاب .نحصل بسهولة على علاقات الاوربتالات التماثلية ذات الانواع المطلوبة والطاقات النسبية لهذه الاوربتالات التماثلية بوحدات β (مرة اخرى ، باستخدام القيمة الطيفية) هي الطاقات نفسها التي تم حسابها للبنزين (الفقرة 7.3) .

نجد للذرة الفلزية من جدول الخاصية لمجموعة D_{6h} ان اوربتالات الغلاف التكافؤي تعود الى التمثيلات غير المختزلة كالاتي :

A_{1g}: s, d_{z^2}

E_{1g}: (d_{xz}, d_{yz})

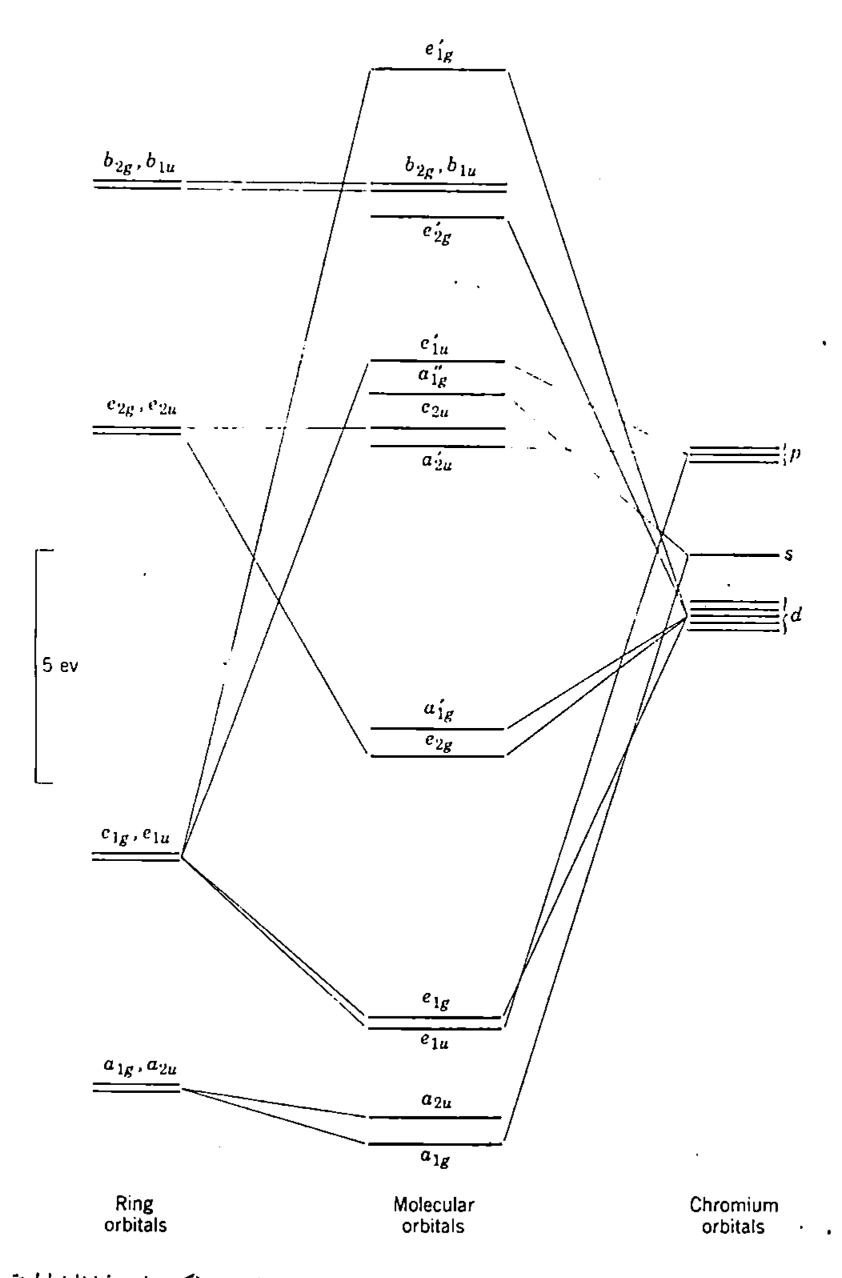
E_{2g}: $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$

A_{2u}: P_z

E_{1u}: (p_x, p_y)

يبين الشكل 8.18 مخطط مستوى الطاقة لثنائي بنزين كروم . اذ يلاحظ كيفية تشابه مخطط الاوربتال الجزيئي هذا مع مخطط الفيروسين .وليس ذلك مدهشاً من وجهة نظر ان الاختلاف الوصفي بين النظامين يبدو في وجود اوربتالات عالية الطاقة

ذات تماثل B في البنزين . حيث لاتشترك في تداخلات حلقة – فلز لان الفلـــز لايمتلك اوربتالات الغلاف التكافؤي بتماثل B .



شكل 8.18 مخطط مستوى الطاقة لثنائي بنزين كروم . تعد مواقع اوربتالات الحلقة والكروم في هذا المخطط تقريبيه .

سايكلوبنتادانييل منغنيز ثلاثي الكاربونيل :
Cyclopentadienylmanganese Tricarbonyl

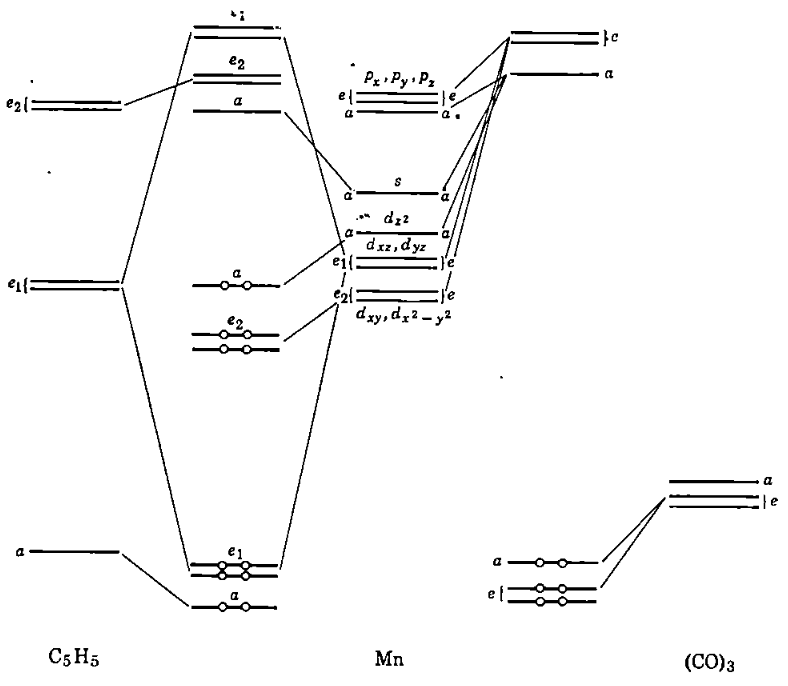
تهيىء هذه الجزيئة مثالاً مهماً من النوع الذي يكون فيه التماثل الجزيئي الكلي او الحقيقي واطئاً جداً لكن التآصر في قسم من الجزيئةقد يعامل ، وصفيا على الاقل ، بدلالة التماثلات الموضعية العالية نسبياً .في هذه الحالة ، قد يؤخذ القسم $(C_5H_5)Mn$ من الجزيئة بأعتباره متملكاً تماثل C_{5v} ويؤخذ القسم $Mn(CO)_3$ بكونه متملكاً تماثل C_{3v} ، علماً بان الجزيئة الكلية لايمكن ان تأخذ أكثر من تماثل C_s ، ويحدث ذلك لترتبين معينين من حلقة C_5H_5 نسبة الى مجموعة $Mn(CO)_3$

وفي معاملة التآصر في $(C_5H_5)Mn$ و $Mn(CO)_3$ بصورة منفصلة ، كل واحد بدلالة تماثله الموضعي النموذجي ، يفترض ، *inter alia* ، ان الانحلالات المسموحة في تماثل C_{5v} لاتنفصم الى حد كبير بوجود تماثل C_{3v} في القسم الاخر من الجزيئة وبالعكس .وبسبب اشكال اوربتالات d الخاصة من المحتمل ان يكون لمثل هذه الفرضية بعض الصحة في هذه الحالة . ولكن لايؤخذ ذلك على انه صحيح دائما .

يبين الشكل (8.19) رسماً تخطيطياً لمستوى طاقة الجزئية $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ ، اذ تبين في المركز اوربتالات الغلاف التكافؤي للمنغنيز ، حيث أنها معنونة على جهة اليمين مع تماثلها في C_3 وعلى جهة اليسار مع تماثلاتها في C_5 . والى جهة اليسار القصوى توجد اوربتالات π الجزيئية لحلقة C_5H_5 ، معنونة مع تماثلاتها في C_5 ومع طاقة اوربتالات e_1 موضوعة على المستوى نفسه تقريباً مثل اوربتالات d للمنغنيز . وتبين على جهة اليمين القصوى مستويات طاقة اوربتالات σ لمجاميع الكاربونيل الثلاثة ، مع رموز التماثل المتناسبة مع C_3

يتم الحصول على هذه الرموز بأخذ تجمع اوربتالات σ الثلاثة على ذرات الكاربون قاعدة لتمثيل مجموعة C_3 وتفكيك التمثيل الى التمثيلات غير المختزلة المكونة لـه . وقد افترض ان طاقة هذه الاوربتالات التماثلية المشتقة من اوربتالات σ في الكاربون هي نفسها تقريباً مثل طاقة اوربتالات a في C_5H_5 . لم يعط اي تفسير لتداخل الفلز مع اوربتالات π لمجاميع الكاربونيل ، اذ يمكن اجراء ذلك بايجاد التمثيلات الموسعة بواسطة ستة من اوربتالات π ومن ثم السماح لها بالتداخل مع اوربتالات الفلز من انواع التماثل نفسه .

ومع انه يؤكد من الترددات التذبذبية لمجاميع الكاربونيل في هذه الجزيئة على أهمية تداخلات M—C من نوع π ، فقد اخترنا اهمالها هنا ، لأنه يمكن تعيينها بصورة اولية لأن شمولها في مخطط مستوى الطاقة يجعله محدوداً .



شكل 8.19 رسم تخطيطي لمستوى طاقة الاوربتال الجزيئي في $(C_5H_5)Mn(CO)_3$.

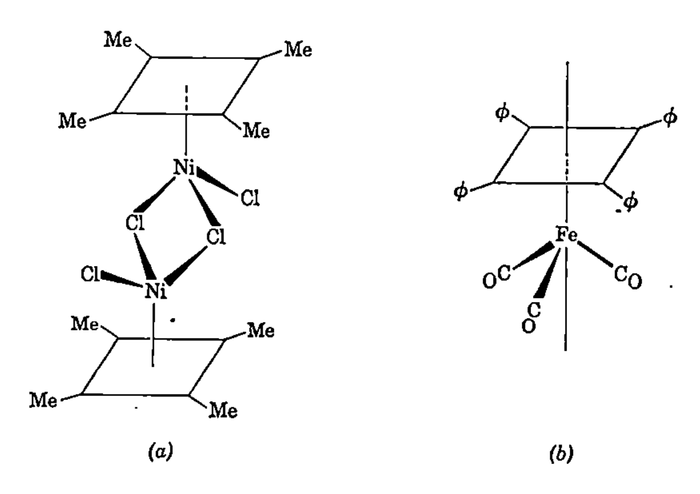
والتبرير الوحيد لرسم مخطط كلي مثل هذا الشكل كونه مساعداً في الحسابات ، اذ يسهل المخطط ملاحظة كيفية تداخل اوربتالات المكونات المختلفة في الجزيئة لأعطاء تجمع مقنع من الاوربتالات الجزيئية التآصرية أفضل من امكانية البحث في قائمة من هذه المكونات . فمثلاً ، ان اشكال اوربتالات e_1 للفلز ، d_{xz} و d_{yz} ، يمكنها التداخل مع اوربتالات e_1 للحلقة ويجب ان يكون هذا التداخل اساسيا ولهذا يظهر المخطط تداخلا كبيراً لهذه الاوربتالات . ومن ناحية أخرى ، لاتكون اوربتالات e_2 الفلزية موجهة بقوة في اتجاه اوربتالات e_2 للحلقة والاختلاف بالطاقة يكون أكبر ، اولاً ، ولهذا يتوقع تداخلا ضعيفاً جداً ، كما بينا ذلك .

مركبات البيوتادايين الحلقي الساندويشية :

Cyclobutadiene Sandwich Compounds

كما بينا سابقا (الجدول 17) ، يمتلك البيوتادايين الحلقي ذو الحلقة المربعة الكترونين مزدوجين يشغلان اوربتالات E وليست هناك محصلة طاقة استقرار غير متمركزة. لهذا فان C_4H_4 لايوجد على شكل جزيئة متميزة بهذا التناسق الهندسي . على اية حال ، قد ينتج عن امكانية التداخل بين اوربتالات E لمربع C_4H_4 واوربتالات E للذرة الفلزية استقرار الترتيب المربعي بتكوين آصرة $M\text{-}C_4H_4$ غير متمركزة قوية ، وقد استنتج النظريون ذلك في سنة 1956.* . وقد أُفترض جزء من هذه الفكرة قبل حدوث ذروة تداخلات $E\text{-}E$ في استقرار أواصر $M\text{-}C_5H_5$.

ومنذ سنة 1956 تم تحضير عدد من معقدات البيوتادايين الحلقي المفترضة ، وعدد منها ، مثل $(C_6H_5C)_4Fe(CO)_3$ و $[(CH_3C)_4NiCl_2]_2$ ،مبين في الشكل 8.20 ، فقد وضح من دراسات الاشعة السينية أنها حقيقية ذات تماثل C_{4v} الموضعي في الاقسام $M(RC)_4$ من الجزيئات .

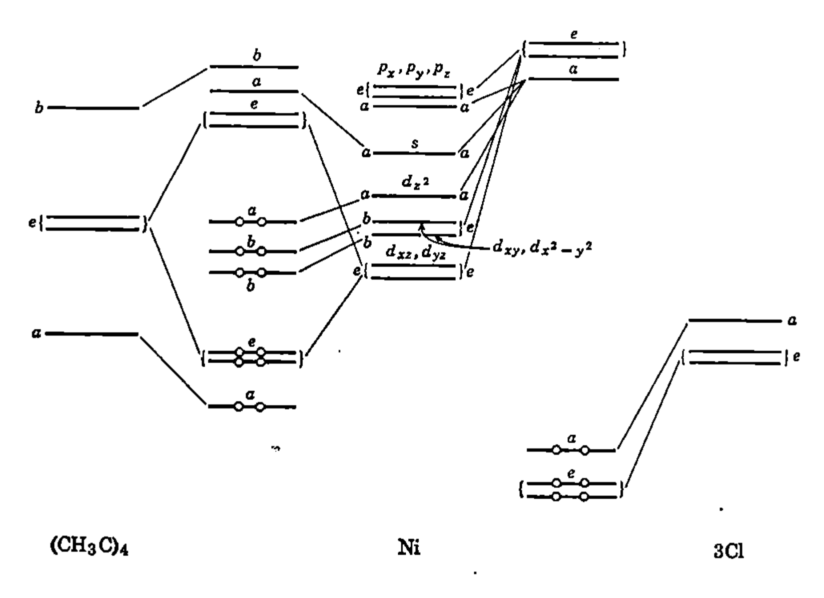


شكل 8.20 (a) بنية رباعيه مثيل بيوتادايين الحلقي ثنائي نيكل (II) كلوريد الدايمر و (b) بنية رباعي فنيل بيوتادايين الحلقي ثنائي حديد ثلاثي كاربونيل . ص٣٦٦

* H. C. Longuet-Higgins and L. E. Orgel, *J. Chem. Soc.*, 1969 (1956).

وفي حالة مركب النيكل ، ترتبط كل ذرة نيكل مع ذرتي كلور حيث تربطان ذرتي النيكل جسرياً وكذلك مع ذرة أخرى غير جسرية . تكوّن ذرات الكلور الثلاث هذه ترتيبا مثلثيا تقريبا ويمكن تصوّر البنية بالتفكير في ذرة النيكل على أنها تأخذ شكل الساندويش بين مستويات متوازية من حلقة C_4 ومثلث Cl_3 ، وتمتلك الحلقة والمثلث محاور رباعية وثلاثية المرة على استقامة واحدة تمر خلال ذرة النيكل . وبصورة متشابهة ، في مركب الحديد ، يكون الجزء $Fe(CO)_3$ تقريبا في الأقل على شكل هرم مثلثي مع محوره ثلاثي المرة على استقامة واحدة مع المحور رباعي المرة لحلقة البيوتادايين الحلقي .

وهكذا كما في جزيئة $(C_5H_5)Mn(CO)_3$ ، لايوجد محاور تماثلية حقيقية في هذه الجزيئات ، ولكن ، تقريبا ، يمكن التفكير بدلالة التماثل الموضعي للقسمين . في الشكل (8.21) تظهر في المركز اوربتالات الذرة الفلزية المعطى تماثلها على جهة اليمين في C_3 ويوجد على اليسار تماثلها في C_4 . ويلاحظ ان الاوربتالات الفلزية متوفرة لتكوين أواصر σ مع ذرات الكلور الثلاث او مع مجاميع الكاربونيل ، وتترك اوربتالات e التي يمكن ان تتداخل مع اوربتالات e لحلقة البيوتادايين الحلقي لتعطي تآصر فلز–حلقة ولا تترك الكترونات غير مشتركة .



شكل 8.21 رسم مخطط مستوى الطاقة للتآصر مع ذرة نيكل واحدة في المركب الدايمر $[(CH_3C)_4NiCl_2]_2$

تمارين

8.1 ـ لنأخذ جزيئة AB_6 ذات بنية الموشور المثلثي . اذا كانت اوربتالات s, p و d متوفرة على الذرة A ، ما مخطط التهجين الممكن لأواصر σ وأواصر π ؟.

8.2 ـ أي من اوربتالات s, p d للذرة المركزية يمكن استعماله لتكوين اوربتالات مهجنة من نوع σ في النوعية AB_8 التي تمتلك بنية معكوس الموشور المربع square antiprism

8.3 ـ اشرح التحليل الوصفي المتوقع في $C_4H_6Fe(CO)_3$ ، اذ ان C_4H_6 يمثل ثلاثي مثلثين ميثان ، $(CH_2)_3C$ ، مع تماثل ذاتي ثلاثي المرة .

8.4 ـ التحليل التماثلي اللازم لوضع المعادلة الزمنية المجزأة لحساب الاوربتال الجزيئي على الجزيئات او المعقدات الآتية :

$Re_2Cl_8^{2-}$ ، $PtCl_4^{2-}$ ، PF_5

الفصل التاسع

نظرية المجال الليكاندي (Ligand Field Theory)

9.1 ملاحظة تمهيدية :

للاختصار يعطى هذا الفصل ببساطة عنواناً بشكل نظرية المجال الليكاندي . وعلى اية حال ، يعّد العديد من القواعد التي سنطورها جـزءاً من نظـرية المجال البلـوري (crystal field theory) ونظرية الاوربتال الجزيئي لمعقدات الفلزات الانتقالية كما هي عليه في نظرية المجال الليكاندي . وفي الحقيقة ، تكون العلاقة بين النظريات الثلاث قريبة جداً ، ولذلك من المفيد البد ءباعطاء نبذة تاريخية موجزة عـن طبيعة هذه النظريات .

يعود بدء النظريات الثلاث الى سنة 1929 حين نشر هانز بيث (Hans Bethe) بحثه الكلاسيكي المعنون انفصام الحدود في البلورات ("Splitting of Terms in Crystals.) * . وفي الحقيقة ، هناك قسمان كاملان منفصلان لبحث بيث : يهتم الاول بالنتائج الوصفية لتماثل المجاميع المحيطة بالايون الموجب في الشبكة البلورية (crystal lattice) . بصورة عامة ، بين بيث في هذا القسم ان الحالات الناتجة عن الترتيب الالكتروني المعين للايون التي تكون منحلة حين يكون الايون حراً مـن التأثيرات المشوشة يجب ان تتجزأ الى اثنتين او اكثر من الحالات غير المتكافئة عند ادخال الايون في الشبكة . وقد بيّن كيف يمكن استخدام طـرق نظرية المجموعة لايجاد الحالات التي تنتج عند ادخـال ايـون لاي ترتيـب الكتروني معيـن في محيط بلوري ذي تماثـل محدد .

---

* H. Bethe, *Ann. Physik*, 3, 133–206 (1929)

توفر الترجمة الانكليزية لهذا البحث في :

from Consultants Bureau Enterprises, Inc., 227 W. 17 Street, New York, N.Y. 10011

يصف القسم الثاني من بحث بيث الطريقة التي يمكن بواسطتها حساب سعـــة الانفصامات في حالات الايون الحر بافتراض ان تأثير المجاميـع المحيطـة على هــذه الانفصامات يحدث عن قوى الكتروستاتيكية نقية . تفضي هذه الفرضية الى ان جميع التداخلات بين الايون والمجاميع المحيطة به تداخلات الكتروستاتيكية بين شحنات نقطة (point charges) هي المظهر المحدد لنظرية المجال البلوري . وينتج عن ذلك

ان معاملة جميع الالكترونات في اوربتالات الايون الفلزي للايون الحـر تبقـى فـــي اوربتالات 100 اوربتالات الايون الفلزي ..

لقد اشار ڤان فليك (Van Vleck) اولا الى ان الجزء التماثلي لتقريب بيث يبقى صحيحاً اذا تغيّر الجزء الحسابي من التقريب الالكتروستاتيكي النقي الى آخر يقبـــل بوجود بعض التآصر الكيمياوي بين الايون الفلزي ومجاوراته . واذا فعلنا ذلك ، فان الاوربتالات التي يجب ان نتعامل معها لاتبقى بعد ذلك اوربتالات فلزية نقية لكنها تكون جزئياً اوربتالات فلزية . يعني هذا ، انه لايمكن كتابة علاقات الطاقة البسيطة نفسها بعد ذلك ، لان الاوربتالات المشتركة لاتبقى بسيطة . وعملياً ، اذا كان تداخل اواصر فلز– ليكاند قليلاً نسبياً ، فان الطاقات المعطاة بالمعادلات متطابقة بالشكل مع المعادلات المشتقة من نظرية المجال البلوري . تسمى نظرية المجال البلوري المحسنة هذه التي تقبل بوجود بعض التداخل التساهمي اضافة الى التداخل الالكتروستاتيكي بين الايون ومجاوراته بنظرية المجال الليكاندي .

اشار ڤان فليك ايضا ان انه حتى في الحالة التي يكون فيها التآصر التساهمي عاليـــاً كما في [$Ni(CO)_4$ او $[Fe(CN)_6{}^{4-}]$] ، تلك التي تفضل معاملتها باستخدام نظرية الاوربتال الجزيئي تبقى المميزات التماثلية والمتطلبات نفسها تماماً كما هي لنموذج المجال البلوري. ونموذج المجال الليكاندي .

اما الحصول على فهم جيد لاي من هذه النظريات ، فان الاعتبارات التماثلية نفسها تصبح ضرورية كبداية لها .

9.2 البنيات الالكترونية للذرات والايونات الحرة :

نحاول في هذا الفصل بيان الطريقة التي يستنتج بواسطتها تماثل المجاميع الكيمياوية المحيطة بالايون وتأثير هذا المحيط على مستويات طاقته وفي نظريتي المجال البلوري والمجال الليكاندي نرغب في الغالب الى تقرير ان تأثير المحيط يشكل تشويشاً بسيطاً لحالات

الايون الحر. ولفائدة القارىء غير المطلع على المظاهر العامة لبنيات الايونات والذرات الالكترونية . يعطى هذا الموضوع بصورة مختصرة في هذه الفقرة .

الدوال الموجية واعداد الكم للالكترون المنفرد :

يمكن كتابة الدالة الموجية Ψ للالكترون المفرد في ذرة الهيدروجين ، مثلاً ، بشكل ناتج لاربعة عوامل ، هي الدالة نصف القطرية (radial function) $R(r)$ ، التي تعتمد على المسافة نصف القطرية r عن النواة . ودالتان زاويتان $\Theta(\theta)$ و $\Phi(\phi)$ تعتمدان على الزاوية θ والزاوية ϕ (شكل 8.1) ، اوالدالة البرمية spin function ψ_s ، التي لاتعتمد على الاحداثيات الفراغية r , θ , ϕ . وهكذا ، نكتب :

$$\Psi = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) \cdot \psi_s \qquad (9.2\text{-}1)$$

لهذه الدالة الموجية الكلية ولكل من عواملها اعتماد الحدود على بعض الكميات المسماة اعداد الكم (quantum numbers) ، التي يوجد منها اربعة : n, l, m, s

يأخذ عدد الكم الاساس n جميع القيم الصحيحة من 1 الى مالانهاية ، وهـــو يعين طبيعة الجزء نصف القطري $R(r)$ ، من الدالة الموجية وحدها .

يحدث عدد الكم l في العامل $\Theta(\theta)$ من الدالة الموجية ، ويمكن التفكيربه بانه يمثل العزم الزاوي للالكترون ، بوحدات $h/2\pi$ ، بسبب حركته الاوربتالية ، وسيسمى عددكم العزم الاوربتالي * .

وقد يأخذ جميع القيم $0, 1, 2, \ldots, n-1$ ، اذ تمثل n عدد الكم الاساس .وهكذا ، توجد في الغلاف الاساس الاول دوال موجية تأخذ $l = 0$ ، وتوجد في الغلاف الثاني دوال موجية تأخذ فيها $l = 0$ صفرو 1 ، وهكذا . ولاسباب تاريخية، تعطى الرموز الحرفية للاوربتالات حسب قيمة l ، كما هومبين في النسق الاتـــي :

	$l = 0$	1	2	3	4	5	6	$\cdots$
الرمز الحرفـي	s	p	d	f	g	h	i	$\cdots$

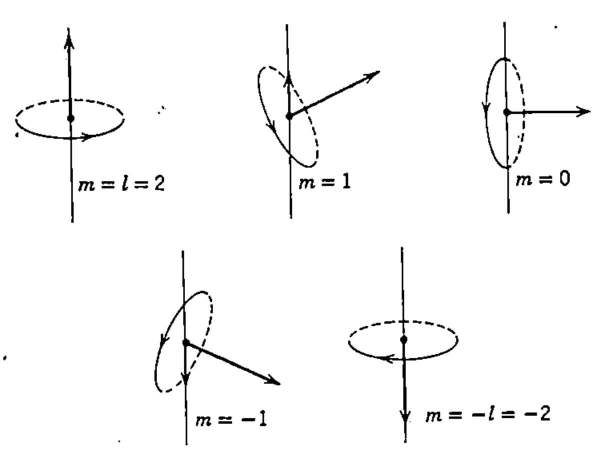
واذا مضينا في اخذ المنظر الكلاسيكي للالكترون على شكل جسيمة مشحونة متميزة له عزم زاوي يعود الى حركته الاوربتالية ، وجب الاستنتاج ايضاً انه بسببشحنته يتولد

---

* للدقة ، لايعد $l(h/2\pi)$ العزم الزاوي الاوربتالي الكلي وانما $\sqrt{l(l+1)}(h/2\pi)$ ، بيد اننا لن نعنى بهذه

عن حركته الاوربتالية مزدوج قطبي مغناطيسي (magnetic dipole) .يكون الموجه الممثل لهذا المزدوج القطبي المغناطيسي على استقامة واحدة مع الموجه الممثـــل لعزمه الزاوي (كلاهما عموديان على مستوى المدار) ، وتتناسب قيمة هذا المزدوج القطبي المغناطيسي الاوربتالي ، μ_l ، تناسباً مباشراً مع العزم الزاوي .

يحدث عدد الكم m في كل من القسمين $\Phi(\phi)\ \Theta(\theta)$ من الدالة الموجية ، وهويشير الى انحراف مستوي الحركة الأوربتالية بالنسبة للاتجاه المرجع .ويمكن ان ياخذ جميع القيم الصحيحة من l الى $-l$ ،او $2l+1$ من القيم كما يمكن توضيح علاقته مع انحراف المستوي الاوربتالي الى حد بعيد : كالاتي : اذا كان المستوي عموديا على الاتجاه المرجع ، فان طول مسقط الموجه الذي يمثل l على الخط المرجع يساوي عدديا الى l .وتحدث زاوية الانحراف الكبيرة التالية التي يسمح بها ميكانيك الكـــم بحيث يكون طول المسقط مساويا $l-1$ والاخرى بحيث يكون طول المسقط مساويا $l-2$، وهكذا ، حتى الوصول الى القيمة $-l$.وببساطة ، يمثل عدد الكم m طول المسقط l على الخط المرجع .وتوضح الوضعية للحالة حين $l=2$ في المخطط في ادناه .



لقيمة n المعينة و l = صفر هناك اوربتال واحد ممكن ، وخاصة الاوربتال حين $m = 0$ صفر.وهكذا ،يوجد اوربتال s واحدلكل غلاف كم اساس.ولقيمة n المعينة $l = 1$ هناك ثلاث قيم ممكنة من m ، لذلك يمتلك كل غلاف اساس ثلاثة اوربتالات مختلفة من p . وبصورة متشابهة يتكون اوربتال d من خمسة تجمعات واوربتالات f من سبعة تجمعات ، وهكذا . تكون طاقة الاوربتال في غياب القوة الخارجية غير المعتمدة عــلى قيمة m ، ولذلك ، يكون لجميع اوربتالات np الثلاثة ولجميع اوربتالات nd الخمسة وغيرها ، الطاقة نفسها .

يمثل عددكم البرم الالكتروني s العدد الذي تعتمد عليه ψ_s ، وقد يأخذ القيم $+\frac{1}{2}$ او $-\frac{1}{2}$ فقط . ويمكن تفسيره كلا سيكياً بشكل قياس العزم الزاوي البرمي للالكترون ، اي انه قياس العزم الزاوي الذي يعود الى دوران الالكترون حول محوره .
يمكن التفكير بالالكترون الذي يمتلك بحد ذاته عزما زاويا برمياً مساوياً *$\frac{1}{2}(h/2\pi)$

ومن اعتبار ان ذلك يمكن ان يترتب بالنسبة للاتجاه المرجع بحيث ينتج مكونات من $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ على طول الاتجاه المرجع . مرة اخرى . على اية حال . في اطار هذه الصورة الكلاسيكية . يجب ان نتوقع ايضاً انه عند تدوير جسم مشحون ينتج مزدوج قطبي مغناطيسي . وهكذا . يصاحب كل الـكترون مزدوجاً قطبياً مغناطيسياً برمياً . μ_s . يعتمد اتجاهه على s .

ومع ان اعداد الكم الاربعة هذه تكون دائماً كافية لتعيين حالة الالكترون كلياً . هناك عددكم آخر . j . يعد مفيداً في تفسير طاقة الحالة .. تعطي j . بوحدات $h/2\pi$ ، العزم الزاوي الكلي للالكترون . وهو مجموع موجه للعزم الزاوي الاوربتالي والعزم البرمي . يتطلب ميكانيك الكم امكانية جعل مجموع الموجة بطرق معينة . قد تكون قيمة j $l+\frac{1}{2}$ او $l-\frac{1}{2}$.لحد الآن ، كما اعتبرنا الدالة الموجية البرمية . ψ_s ، غير معتمدة كلياً على الحالة الموجية الاوربتالية ، $R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$.فان لهاتين الحالتين من j الطاقة نفسها

في الحقيقة . يتم التداخل بين العزوم المغناطيسية البرمية والاوربتالية بحيث تكون الحالة ذات $j = l - \frac{1}{2}$ أوطأ طاقة من الحالة ذات $j = l + \frac{1}{2}$. ويعد ذلك متوقعاً كلاسيكياً لان في حالة $j = l - \frac{1}{2}$ تكون العزوم البرمية والاوربتالية متعاكسة . في ذرة الهيدروجين وفي جميع الايونات شبيهة الهيدروجين وفي جميع الذرات والايونات ذات الالـكترون الواحد خارج الغلاف المغلق ، يكون الانفصام بسبب هذه الظاهرة للازدواج البرمي – الاوربتالي (spin-orbit coupling) صغيراً جداً مقارنة بطاقة الفـرق بين الاوربتالات المختلفة بقيم l .وهكذا ، يعّد تأثير الازدواج البرمي – الاوربتالي في مثل هذه الحالات تشويشاً بسيطاً لنموذج مستوى الطاقة الذي قستنتج اساساً بواسطة قيم n و l فقط .

---

* مرة اخرى ، للدقة يمثل العزم الزاوي البرمي العلاقة $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}(h/2\pi)$

اعداد الكم لذرات متعددة الالكترون :

مع ان هناك حالات عامة مختلفة تأتي تحت هذا العنوان ، نحتاج الى أخذ حالة واحدة : وهي ان معظم الالكترونات في الذرة او الايون تكون في اغلفة مغلقة والاخرى في الغلاف المملوء جزئياً نفسه . تكون الاغلفة المغلقة متماثلة كروياً والتأثير الوحيد لها على الالكترونات الاخرى يبدو في تقليل قوة التجاذب الجزيئي لهذه الالكترونات . وهذا يعني ان الدالة الموجية للالكترون الواحد في الغلاف المملوء جزئياً الحاوي على الكترون منفرد واحد يأخذ الدوال الزاوية نفسها ، $\Theta(\theta)$ و $\Phi(\phi)$ ، كما لو كان الالكترون الوحيد في الذرة ، لكن الدالة نصف القطرية تختلف حسب الشحنة النووية المؤثرة التي تشعر بها .

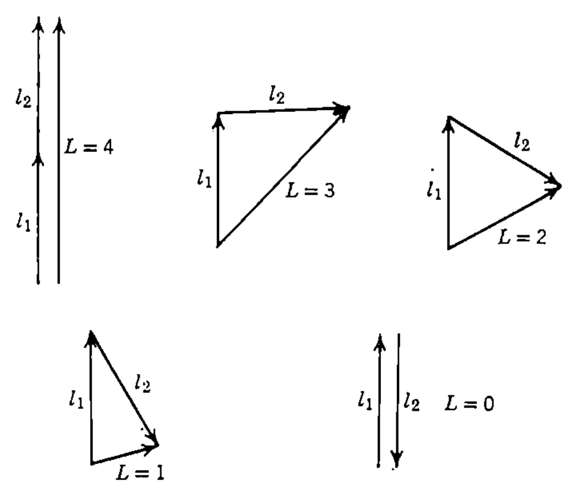
وللتقريب الأولي ، يمكن ان يعيّن كل من الالكترونات العديدة في مثل هذا الغلاف المملوء جزئيا تجمعه الخاص من اعداد كم الالكترون الواحد n, l, m و s . على أية حال ، هناك دائماً تداخلات قوية بين هذه الالكترونات تجعل من هذا التقريب غير معقول . وبصورة عامة ، ليس من السهل وصف طبيعة هذه التداخلات ولكن سلوك الذرات الحقيقية يقرب غالبا من وضعية محددة تسمى L-S أوازدواج روسل –ساندرز (Russell-Saunders coupling)

في ازدواج L-S اورو سل–ساندرز ، يستخدم عدد الكم L الذي يعطي العزم الزاوي الاوربتالي الكلي لجميع الالكترونات ، وعدد الكم S الذي يعطي العزم الزاوي البرمي الكلي لجميع الالكترونات . لاحظ هنا اننا نستخدم حروفاً كبيرة لاعداد الكم المميزة للترتيب الكلي بعكس استخدام حروف الحالة الأوطأ لاعداد كم الالكترونات المنفردة . وباجراء هذا العمل ابعد يتم تعيين الرموز الحرفية للحالات ذات قيم L المختلفة ، وهكذا ، يوجد النسق الآتي المشابه تماما لنسق الالكترونات المنفردة :

	$L = 0$	1	2	3	4	5	6	$\cdots$
الرمز الحرفي :	S	P	D	F	G	H	I	$\cdots$

يفترض في نسق ازدواج روسل–ساندرز ان العزوم الزاوية للالكترونات المنفردة يزدوج بعضها مع البعض الآخر ويزدوج برمها أيضا ليعطي ، على التوالي ، قيم S و L للترتيب . لنأخذ ، مثلاً ، ذرة تمتلك ، خارج أغلفتها المغلقة ، الكترون $3d$ والكترون $4d$ ، لكل من هذين الالكترونين قيمة l تساوي 2 وقيمة s تساوي $\frac{1}{2}$. والآن يمكن دمج موجهي l ليعطيا مجاميع موجه صحيحة ، كما هو مبين في الشكل (9.1) ، اذ تشير l_1 الى الكترون $3d$ و l_2 الى الكترون $4d$ ، او بالعكس .

وهكذا . تكون قيم L 0, 1, 2, 3, 4 ممكنة ولهذا يرمز للحالات S, P, D, F و G التي قد تنتج من الكترونات d غير المتكافئة . ونعني بكلمة « غير متكافئة » اختلاف الغلاف الاساس الذي يعودان اليه . بصورة متشابهة . قد تتحد موجهات s لتعطي قيم S المساوية 1 أو صفراً . ولما كانت الالكترونات تختلف في عدد كم الاساس . قد تتحد أية قيمة من L مع أية قيمة S بدون الشذوذ عن قاعدة الاستثناء . وهكذا . يوجد كليا عشر حالات . او كما تسمى حدود (terms.) . التي قد تنتج عند وجود الكترونات من d لكنهما في أغلفة أساسية مختلفة .



شكل 9.1 مجاميع الموجة الصحيحة، L ، للموجهين l_1 و l_2 ، طول كل منهما 2

في حالة الالكترون المنفرد ، يكون العزم الزاوي الكلي ، j ، هومجموع الموجه لكل من l و s . توجد امكانيتان ، وخاصة ، $j = l + s = l + \frac{1}{2}$ و $j = l - s = l - \frac{1}{2}$ وبصورة اكثر عموماً ، قد ياخذ العزم الزاوي الكلي المشار له J للترتيب المتعدد الالكترون جميع القيم $L+S-1$, $L+S$,|$L-S$| ,... , $L+S-2$ او جميعها سوية $2S+1$ من القيم المختلفة . يسمى العدد $2S+1$ مضاعف الحد (multiplicity of a term) ويوضع بشكل رقم علوي الى جهة اليسار لرمز الحد . وكما في حالة الالكترون المنفرد ،

تختلف الحالات ذات القيم نفسها من L و S . ولكنها تختلف بقيم J ، بعض الشيء بالطاقة . اذا كانت هذه الاختلافات بقيم J مهمة يجب تعيينها ، انما يتم ذلك بوضع قيمة J على شكل رقم سفلي الى جهة اليمين من رمز الحد . وهكذا ، تكون جميع الحدود المختلفة ، بضمنها الحدود المختلفة بقيم J ، للترتيب $ndmd$ ، كالاتي :

$$\begin{array}{ccccc} ^1S_0 & ^1P_1 & ^1D_2 & ^1F_3 & ^1G_4 \\ ^3S_1 & ^3P_0 & ^3D_1 & ^3F_2 & ^3G_3 \\ & ^3P_1 & ^3D_2 & ^3F_3 & ^3G_4 \\ & ^3P_2 & ^3D_3 & ^3F_4 & ^3G_5 \end{array}$$

لحالة ^3S لايمكن ادراك الخاصية الثلاثية ، حين $L = 0$ فان J تساوي S . وليس هناك قيمة محدودة من L التي يمكن ان تتحد معها S بصورة موجهة .

لأحظنا الان كيف يمكن لالكترونين من نوع d في اغلفة اساسية مختلفة الازدواج لاعطاء حدود في مخطط ازدواج $L\text{-}S$ اوروسل – ساندرز ، لنعد الى المسألة المباشرة اكثر عن نوعية الحدود الناتجة عند ازدواج الكترونان من نوع d يعودان الى الغلاف الاساس نفسه . تستخدم هنا طرق مطولة لكنها مباشرة للتاكد من عدم مخالفة قاعدة الاستثناء . لانه لايمكن منع ذلك* بالاعتماد على قيم n . لقد لوحظ ان الحالات الاتية لترتيب d^2 تنتج :

$$^1S_0 \quad ^3P_{0,1,2} \quad ^1D_2 \quad ^3F_{2,3,4} \quad ^1G_4$$

ويمكن ان يعد مخطط ازدواج $L\text{-}S$ هذا تقريباً مفيداً حين تختلف مكونات الحد المضاعف ، اي الحالات ذات قيم S و L نفسها لكنها تختلف بقيم J ، بالطاقة في كمية صغيرة مقارنة للفرق بين حد مضاعف واحد وآخر . ومن بين العناصر الانتقالية التي نرغب الى تطبيق نظرية المجال الليكاندي عليها ، يعمل مخطط ازدواج $L\text{-}S$ بشكل جيد لعدة اغراض لايونات عناصر السلسلتين الانتقاليتين الاولى والثانية ، ولايعد ذلك تقريباً جيداً للسلسلة الانتقالية الثالثة ، علمابانه يمكن ان يعمل بشكل نقطة بدء لمعالجات اكثر دقة . وبصورة عامة ، تضمحل الدقة في تقريب ازدواج $L\text{-}S$ تدريجيا مع زيادة الاعداد الذرية ، وليس هناك اية فائدة منه لعناصر الاكتينات .

وللسهولة ، يبين الجدول (9.1.) الحالات الناتجة من ازدواج روسل – ساندرز لجميع ترتيبات d^n . وللتطبيق الكمي لنظرية المجال الليكاندي ، يجب الا نعرف ، طبيعة الحالات فحسب وانماطاقاتها النسبية ايضاً في الايون المعين . ولعدد كبير من

---

* تعامل هذه الاعتبارات في عدة كتب عن البنية الالكترونية ، انظر مثلا ،
H. E. White's *Introduction to Atomic Spectra*, McGraw-Hill, New York, 1934, Sections 12.1 and 13.11.

الايونات ذات الفائدة المعينة تعرف هذه الطاقات من القياسات التجريبية . والجدولة ،
لمثل هذه القيم هي : C. E. Moore's "Atomic Energy Levels."*

جدول 9.1 – حالات انظمة في ازدواج روسل – ساندرز .

d^1		$^2(D)$							
d^2	$^1(S, D, G)$		$^3(P, F)$						
d^3		$^2(D)$		$^2(P, D, F, G, H)$	$^4(P, F)$				
d^4	$^1(S, D, G)$		$^3(P, F)$ $^1(S, D, F, G, I)$		$^3(P, D, F, G, H)$		$^5(D)$		
d^5		$^2(D)$		$^2(P, D, F, G, H)$	$^4(P, F)$	$^2(S, D, F, G, I)$	$^4(D, G)$	$^6(S)$	
d^6	Same as d^4								
d^7	Same as d^3								
d^8	Same as d^2								
d^9	Same as d^1								
d^{10}	$^1(S)$								

9.3 انفصام المستويات والحدود في المحيط الكيمياوي :

يمكن استعمال التجمع من دوال d الموجية الخمس قاعدة لتمثيل مجموعة النقطة للمحيط المعين وبذلك تستنتج الطريقة التي تنفصم بواسطتها اوربتالات d بتأثير هذا المحيط . لناخذ محيط ثماني السطوح للتوضيح الاول . لايجاد التمثيل الذي تتكون قاعدته من تجمع دوال d الموجية ، يجب ان نجد اولاً عناصر المصفوفات التي تعبر عن التأثير لكل تجمع من الدوال الموجية لكل واحدة من عمليات التماثل في المجموعة ؛ ثم تكون خاصيات هذه المصفوفات خاصيات التمثيل الذي نبحث عنه .

ومع ان التماثل الكامل لثماني السطوح هو O_h ، يمكننا الحصول على جميع المعلومات اللازمة عن اوربتالات d باستخدام المجموعة الثانوية الدورنية O فقط لانه يمكن الحصول على O_h من O باضافة عامل الانقلاب i . من ناحية اخرى ، نحن نعرف ان اوربتالات d تكون زوجية بالنسبة للانقلاب ، ولذلك فان عمليات C الدورانية فقط تعطي المعلومات الجديدة .

---

* *Circular* 467, National Bureau of Standards, for sale by the Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington 25, D. C., Volume I, Hydrogen-Vanadium; Volume II, Chromium-Niobium; Volume III, Molybdenum-Lanthanum and Hafnium-Actinium.

نفترض ان لكل من الدوال الموجية لتجمع اوربتالات d الشكل العام المبين بمعادلة (9.2-I) . ونفترض ايضاً ان الدالة البرمية . ψ_s . مستقلة تماماً عن الدوال الاوربتالية ولن نهتم بها اكثر من ذلك في الوقت الحاضر. ولما كانت الدالة نصف القطرية . $R(r)$ لاتشتمل على متغيرات اتجاهية . اصبحت ثابتة بالنسبة لجميع العمليات في مجموعة النقطة ولانحتاج الى الاهتمام بها أبعد من ذلك. وتعتمد الدالة $\Theta(\theta)$ على الزاوية θ فقط . ولهذا ، اذا اجريت جميع الدورانات حول المحور الذي تقاس منه θ (المحور z في الشكل 8.1) ، فان $\Theta(\theta)$ لاتتغير ايضاً . وهكذا عند اختيار محور الدوران دائماً بهذه الطريقة(او بمعنى آخر دائماً يحدد الاوربتال كمياً حول محور الدوران) . تتغير الدالة $\Phi(\phi)$ فقط بالدورانات . والشكل الواضح من الدالة $\Phi(\phi)$ بعيداً عن ثابت القياس . هو

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi} \qquad (9.3\text{-}1)$$

وتكون اوربتالات d هي التي تأخذ فيها m القيم $0 \ , \ldots , \ l , l-1$ $\ldots , 1-l, -l$ $l-$ وخاصة . $2, 1, 0, -1, -2$

اذا اخذنا الدالة $e^{im\phi}$ ودورناها بزاوية مقدارها α فانها تصبح بشكل $e^{im(\phi+\alpha)}$ وهكذا ، يمكن بسهولة ملاحظة ان التجمع من دوال $\Phi(\phi)$ الموجية I يصبح II بالدوران بمقدار α

$$\begin{bmatrix} e^{2i\phi} \\ e^{i\phi} \\ e^{0} \\ e^{-i\phi} \\ e^{-2i\phi} \end{bmatrix} \xrightarrow[\text{by } \alpha]{\text{rotation}} \begin{bmatrix} e^{2i(\phi+\alpha)} \\ e^{i(\phi+\alpha)} \\ e^{0} \\ e^{-i(\phi+\alpha)} \\ e^{-2i(\phi+\alpha)} \end{bmatrix}$$

I   II

والمصفوفة الضرورية لاعطاء هذا التحول هي :

$$\begin{bmatrix} e^{2i\alpha} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\alpha} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{0} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-2i\alpha} \end{bmatrix}$$

تعد هذه المصفوفة خماسية الابعاد حالة خاصة للتجمع من دوال d وهي من الواضح في

التجمع $(2l+1)$ مرة للذوال التي سنحصل عليها($l=0$: صفر لمستوى s , 1 لمستوى p و 3 لمستوى f وهكذا).

$$\begin{bmatrix} e^{li\alpha} & 0 & \cdots & \cdot & 0 \\ \cdot & e^{(l-1)i\alpha} & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdots & e^{(1-l)i\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \cdot & e^{-li\alpha} \end{bmatrix}$$

ويمكن بيان أن مجموع العناصر القطرية ، $\chi(\alpha)$ هوكالآتي* .

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin (l+\frac{1}{2})\alpha}{\sin \alpha/2} \quad (\alpha \neq 0) \tag{9.3-2}$$

والآن حصلنا على الصيغة الضرورية لايجاد خاصيات التمثيل التي نبحث عنها . لنعمل على ايجاد ذلك .

للدوران ثنائي المرة ، $\alpha = \pi$ ، ولذلك :

$$\chi(C_2) = \frac{\sin 5\pi/2}{\sin \pi/2} = \frac{1}{1} = 1$$

بصورة متشابهة يكون الدوران ثلاثي ورباعي المرة كالآتي :

$$\chi(C_3) = \frac{\sin 5\pi/3}{\sin \pi/3} = \frac{-\sin \pi/3}{\sin \pi/3} = -1$$

$$\chi(C_4) = \frac{\sin 5\pi/4}{\sin \pi/4} = -1$$

لايمكن تطبيق الصيغة العامة في اعلاه اذ كان $\alpha = 0$ صفر ، ولـكن من الواضح أن كل عنصر قطري في هذه الحالة يساوي الى واحد وتكون الخاصية ، في الحالة العامة ، مساوية $2l+1$ في المثال الحالي $\chi(E) = 5$. وبالاشارة الى جدول خاصية مجموعة O وباستخدام الطرق المطورة في الفصل الرابع ، يلاحظ بسهولة أن التمثيل الذي تـم اشتقاقه يختزل الى $E + T_2$ ونحصل في مجموعة O_h ، لان دوال d الموجية تتضمن g في ميزتها الانقلابية :

$$\Gamma_d = E_g + T_{2g}$$

* لن يعطى اثبات ذلك هنا ، لكنه يقترح للتمرين المفيد . وقد جمعت الكميات بشكل متوالية هندسية .

وهكذا ، بينا أن التجمع من دوال d الموجية الخمس المنحلة في الذرة او الايون الحر (او ، بدقة اكثر ، تحت ظروف التماثل الكروي) لاتبقى منحلة عند وضع الذرة اوالايون في محيط ذي تماثل O_h ،اذ تنفصم الدوال الموجية الى تجمع ثلاثي منحل ، T_{2g} ، وتجمع ثنائي منحل ، E_g

جدول 9.2 انفصام المستويات احادية الالكترون في محيط ثماني السطوح .

TYPE OF LEVEL	l	$\chi(E)$	$\chi(C_2)$	$\chi(C_3)$	$\chi(C_4)$	IRREDUCIBLE REPRESENTATIONS SPANNED
s	0	1	1	1	1	A_{1g}
p	1	3	-1	0	1	T_{1u}
d	2	5	1	-1	-1	$E_g + T_{2g}$
f	3	7	-1	1	-1	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$
g	4	9	1	0	1	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
h	5	11	-1	-1	1	$E_u + 2T_{1u} + T_{2u}$
i	6	13	1	1	-1	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + 2T_{2g}$

من السهولة تطبيق المعالجة نفسها على الالكترونات في انواع اخرى من الاوربتالات غير اوربتالات d ،اذ يبين الجدول 9.2 النتائج التي تم الحصول عليها . ويلاحظ ان اوربتال s متماثل كلياً في محيط ثماني السطوح ، ويبقى التجمع من اوربتالات p بدون انفصام ، يتحول بشكل t_{1u} ويمكن الحصول على هذا الاستنتاج نفسه من جدول خاصية O_h حيث يلاحظ أن (x, y, z) يكون القاعدة لتمثيل t_{1u} في O_h . تنفصم جميع الاوربتالات ذات القيم العالية من عدد الكم l الى اثنين او اكثر من التجمعات ، ويجب أن يكون ذلك صحيحاً لان مجموعة O_h يستحيل أن تسمح لاية حالة أن تكون اكثر من ثلاثية المرة منحلة . بطريقة متشابهة ، يمكن ايجاد انفصام التجمعات المختلفة من الاوربتالات في محيطات ذات تماثلات اخرى غير تلك التي

لوحظت في المعقدات ، مثل T_d, D_{4h}, D_{2d} و C_{2v} . ولأي نوع من التماثل قد يصادف . ومن الطرق الاخرى للحصول على هذه المعلومات استعمال النتائج التي حصلنا عليها لحالة ثماني السطوح بربطها مع جدول العلاقة النسبية المعطى في الملحق $III\,B$.
يعطي الجدول 9.3 نتائج بعض مجاميع النقطة ذات الاهمية .

جدول 9.3 انفصام المستويات احادية الالـكترون في التماثلات المختلفة .

TYPE OF LEVEL	SYMMETRY OF O_h	T_d
s	a_{1g}	a_1
p	t_{1u}	t_2
d	$e_g + t_{2g}$	$e + t_2$
f	$a_{2u} + t_{1u} + t_{2u}$	$a_2 + t_1 + t_2$
g	$a_{1g} + e_g + t_{1g} + t_{2g}$	$a_1 + e + t_1 + t_2$
h	$e_u + 2t_{1u} + t_{2u}$	$e + t_1 + 2t_2$
i	$a_{1g} + a_{2g} + e_g + t_{1g} + 2t_{2g}$	$a_1 + a_2 + e + t_1 + 2t_2$

ENVIRONMENT

D_{4h}	D_3	D_{2d}
a_{1g}	a_1	a_1
$a_{2u} + e_u$	$a_2 + e$	$b_2 + e$
$a_{1g} + b_{1g} + b_{2g} + e_g$	$a_1 + 2e$	$a_1 + b_1 + b_2 + e$
$a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 2e_u$	$a_1 + 2a_2 + 2e$	$a_1 + a_2 + b_2 + 2e$
$2a_{1g} + a_{2g} + b_{1g} + b_{2g} + 2e_g$	$2a_1 + a_2 + 3e$	$2a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + 2e$
$a_{1u} + 2a_{2u} + b_{1u} + b_{2u} + 3e_u$	$a_1 + 2a_2 + 4e$	$a_1 + a_2 + b_1 + 2b_2 + 3e$
$2a_{1g} + a_{2g} + 2b_{1g} + 2b_{2g} + 3e_g$	$3a_1 + 2a_2 + 4e$	$2a_1 + a_2 + 2b_1 + 2b_2 + 3e$

تنطبق النتائج التي حصلنا عليها حتى الآن للالـكترونات المنفردة في انواع مختلفة من الاوربتالات على سلوك الحدود الناتجة لمجاميع من الالـكترونات ايضاً . فمثلاً ، كما لالـكترون d المنفرد في الذرة الحرة دالة موجية تعود الى تجمع الانحلال خماسي المرة المطابق للقيم الخمس التي تأخذها m في العامل $\Phi(\phi)$ للدالة الموجية ، وهكذا ، فان

لحالة D الناتجة من أية مجموعة من الالـكترونات الانحلال خماسي المرة المتشابه كلياً بسبب القيم الخمس التي قد يأخذها عدد الكم M .فضلاً عن ذلك ، يكون انفصام حد D تماما مثل انفصام تجمع اوربتالات d احادية الالـكترون نفسه . ويحدث ذلك لـكون عامل $\Phi(\phi)$ للدالة الموجية لحد D الذي هو $e^{iM\phi}$ في تشابه تام مع عامل

$\Phi(\phi)$ $e^{im\phi}$ ،في الدالة الموجية لالـكترون d المنفرد . وتوجد العلاقة نفسها بين اوربتـــالات f وحالات F وبين اوربتالات p وحالات P ،وهكذا . وعليه ، تنطبق

جميع النتائج المعطاة في الجدول 9.2 لانفصام التجمعات المختلفة من الاوربتالات احادية الالكترون على الانفصام المشابه لحدود روسل – ساندرز.

استعملنا في الجدول 9.3 حروفاً صغيرة لتمثل حالات الالكترون المنفرد في المحيطات مختلفة التماثلات ، اذ يتطابق ذلك مع استعمال الحروف الصغيرة $s, p, d, f, \ldots$ لتمثيل الحالات في الذرة الحرة . بصورة متشابهة ، سنستعمل حروفاً كبيرة لتمثل الحالات التي ينفصم اليها حدود المحيط في الايون الحر. وعلى سبيل المثال ، تنفصم الحالة F للايون الحر الى حالات A_2, T_1 و T_2 عند وضع الايون في مركزمحيط رباعي السطوح.

في الجدول 9.3 تتحكم القواعد الآتية في استخدام الرموز السفلية g او u. اذا لم تمتلك مجموعة النقطة للمحيط مركزاً للتماثل فلن تستخدم رموز سفلية ، لانه ليس لها معنى . وعند امتلاك المحيط لمركز تماثلي ، يتم ايجاد الرموز السفلية من نوع الاوربتال فجميع الاوربتالات الذرية التي يكون عدد كمها l زوجياً $(s, d, g, \ldots)$ تكون متماثلة المركز centrosymmetric ولهذا تعطى الخاصية g ، وجميع الاوربتالات الذرية التي تكون قيمة l لها فردية $(p, f, h, \ldots)$ تعد مضادة التماثل بالنسبة للانقلاب antisymmetric ولهذا تأخذ خاصية u . في استعمال الجدول 9.3 لانفصامات الحد ، تستعمل القواعد الآتية . مرة اخرى ، اذا لم يمتلك المحيط مركزاً للتماثل فلا تنطبق الرموز السفلية g و u. ولمجاميع النقطة التي تمتلك مركزاً قد تشير اليه عملية الانقلاب ، يتم ايجاد خاصية g او u من طبيعة الدوال الموجية احادية الالكترون، للالكترونات المنفردة ، التي تكون الترتيب المشتق منه الحد . وسنهتم فقط بالحدود المشتقة من ترتيبات d^n التي تعطي جميعها حالات g في مجاميع النقطة التي تمتلك مركزاً تماثلياً .

والنقطة الاخرى التي ينبغي ذكرها بالنسبة لانفصام حدود الايون الحر في المحيطات الكيمياوية وتتعلق بمضاعف البرم ، عدم تداخل المحيط الكيمياوي مباشرة مع البرم الالكتروني ، وهكذا ، فان لجميع الحالات التي ينفصم اليها الحد المعين مضاعف البرم نفسه كما للحد الأم .

لتوضيح انفصام حدود d^n ، يبين الجدول في ادناه الحالات لايون d^2 في العديد من مجاميع النقطة ، وقد اعطيت حدود الايون الحر سابقاً .

FREE-ION TERMS	STATES IN POINT GROUPS		
	O_h	T_d	D_{4h}
^1S	$^1A_{1g}$	$^1A_1$	$^1A_{1g}$
^1G	$^1A_{1g}$ $^1T_{2g}$ ^1E_g $^1T_{1g}$	$^1A_1$ $^1T_2$ ^1E $^1T_1$	2^1A_{1g} $^1B_{2g}$ $^1A_{2g}$ 2^1E_g $^1B_{1g}$
^3P	$^3T_{1g}$	$^3T_1$	$^3A_{2g}$ ^3E_g
^1D	^1E_g $^1T_{2g}$	^1E $^1T_2$	$^1A_{1g}$ ^1E_g $^1B_{1g}$ $^1B_{2g}$
^3F	$^3A_{2g}$ $^3T_{1g}$ $^3T_{2g}$	$^3A_2$ $^3T_1$ $^3T_2$	$^3A_{2g}$ 2^3E_g $^3B_{1g}$ $^3B_{2g}$

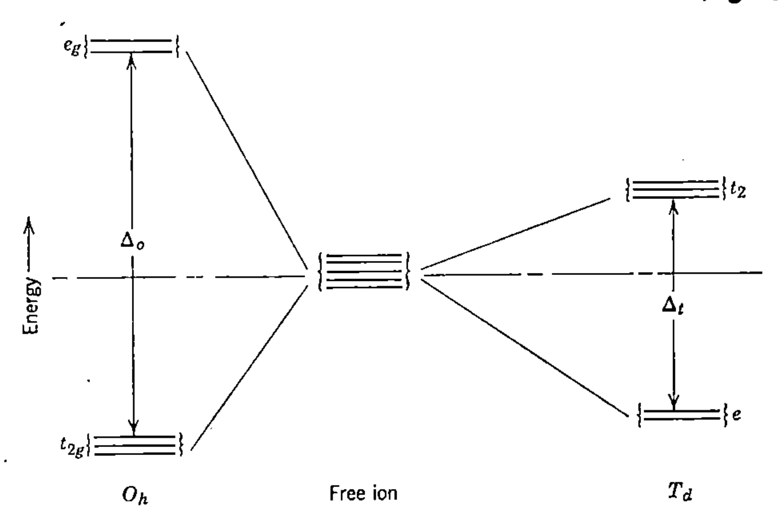
9.4 بناء مخططات مستوى الطاقة :

لاحظنا في الفقرة 9.3 ان جميع حدود الايون الحر ، التي لها $L > 1$ ، تنفصم بالمحيطات الكيمياوية ذات تماثل O_h , T_d او تماثلات اوطأ باثنتين او اكثر من الحالات التي تعنون حسب تمثيل مجموعة النقطة التي تصف مميزاتها التحولية . نعود الآن الى التساؤل عن ماهية الطاقات النسبية لهذه الحالات وكيفية اعتمادها على قوة التداخل الكيمياوي للايون مع المجاميع المحيطة به . من الواضح امكان حساب هذه الطاقات مباشرة بوضع وحل المعادلات الزمنية اللازمة . كذلك يمكن الحصول على قدر كبير من المعلومات عن الطاقات ، وخاصة الطاقات النسبية ، باستخدام المناقشة المعتمدة على المميزات التماثلية للحالات ، وهذا هو موضوع هذه الفقرة .

بالطبع ، من مناقشات التماثل وحدها ، لايمكن الحصول على معلومات كمية عن الطاقات . تحتاج الطرق التي سنصفها الى جانب واحد من المعلومات الكمية ، الذي يتم الحصول عليه بالحساب فقط ، وسنبين في الفقرة 9.5 كيفية الحصول عليها ، ولكن في الوقت الحاضر نقبل بها بدون اثبات ونستمر لبناء مخططات مستوى الطاقة .

سيوضح في الفقرة 9.5 ان الطاقات النسبية للتجمعات الثنائية والثلاثية المنحلة من اوربتالات d التي ينفصم اليها التجمع من اوربتالات d الخمسة في محيط ثماني اورباعي

السطوح وهي كما هو مبين في الشكل 9.2 وهكذا عند وجود الكترون منفرد من نوع d في ايون في محيط ثماني السطوح يشغل أحد اوربتالات t_{2g} والطاقة اللازمة لنقله الى اوربتال e_g هي Δ_0 وللايون نفسه في محيط رباعي السطوح ، يشغل الالكترون اوربتال e وتمثل Δ_t الطاقة اللازمة لنقله الى اوروبتال t_2



شكل 9.2 مخطط يبين الطاقات النسبية لاوربتالات e و t_2 الناتجة عن انفصام تجمع اوربتالات d الخمسة في محيطات ثماني ورباعي السطوح .

يبين مخطط مستوى الطاقة الذي نقوم ببنائه كيفية اعتماد الطاقات للحالات المختلفة التي تنفصم اليها حدود الايون الحر على قوة تداخل الايون مع محيطه . ويمكن أخذ المسافة الفاصلة بين التجمعين من الاوربتالات التي تنفصم اليها المجموعة من اوربتالات d الخمسة قياساً لهذا التداخل . وهكذا ، يمتلك المخطط قدرةΔ_0او Δ_t بشكل الاحداثي الافقي والطاقة بشكل الاحداثي العمودي . وفي اقصى اليسار حيث تكون Δ_0 او Δ_t صفراً ، توجد طاقات حد الايون الحر ، وفي جهة اليمين من المخطط توجد طاقات الحالات التي تحدث حين ينتج عن التداخل انفصال كبير بين اوربتالات t_2 و e بحيث تصبح الطاقات التي تعود الى التداخلات الداخلية بين الالكترونات مهملة ، بالمقارنة .

نوضح الآن طريقة بناء مخطط مستوى الطاقة بمعاملة الحالة الخاصة لايون d^2 في محيط ثماني السطوح . لهذا الايون تكون حدود الايون الحر ، حسب الزيادة في الطاقة ، كالآتي :

$$^3F \quad ^1D \quad ^3P \quad ^1G \quad ^1S$$

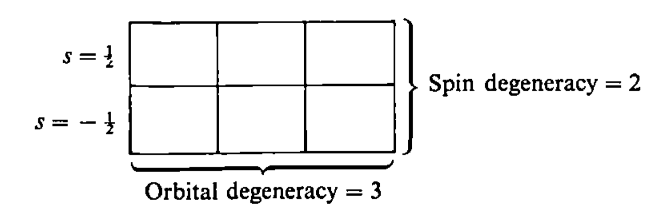
وفي حدود الانفصام الكبير جداً لاوربتالات d ، تكون الترتيبات الثلاثة الآتية ممكنة حسب الزيادة في الطاقة .

$$t_{2g}^2 \quad t_{2g}e_g \quad e_g^2$$

يعد استخدام الرمز هنا هو نفسه لترتيبات الذرة الحرة . وهكذا ، تكون (1) الترتيب الذي يكون فيه كلا الالكترونين في اوربتالات t_{2g} ; t_{2g}^2 (2) الترتيب الذي يكون فيه احد الالكترونات في اوربتال t_{2g} والآخر في اوربتال e_g ; t_2e_g ، (3) ترتيب الطاقة العليا e_g^2 يكون فيه كلا الالكترونين في اوربتالات e_g . والزيادة في الطاقة من احد هذه الترتيبات الى الترتيب الاعلى التالي هي Δ_0

لنأخذ الآن بنظر الاعتبار مايحدث عندما يبدأ تداخل المحيط القوي مع الايون بالتناقص ، بحيث تبدأ الالكترونات بالشعور بوجود بعضها مع البعض الآخر ، اذ تبدأ بالازدواج بطرق معينة لتعطي تجمعاً من الحالات للترتيب الكلي . ويمكن ايجاد المميزات التماثلية لهذه الحالات بأخذ النواتج المباشرة لتمثيلات الالكترونات المنفردة وهكذا ، نأخذ للترتيب t_{2g}^2 الناتج المباشر $t_{2g} \times t_{2g}$ ومن ثم تفكيكه الى $A_{1g}+E_g+T_{1g}+T_{2g}$ وبصورة متشابهة ، يعطي الناتج المباشر $t_{2g} \times e_g$ الحالات $T_{1g} + T_{2g}$ ويعطي الناتج المباشر e_g^2 الحالات $A_{1g} + A_{2g} + E_g$ وهذه هي تماثلات حالات الاوربتال الناتجة عن تداخل الالكترونات . وعلى أية حال ، مانزال نحتاج الى ايجاد مضاعفات برم هذه الحالات . وبوجود الكترونين – كما هو واضح – يجب أن تكون احادية اوثلاثية ، ويجب العناية لملاحظة أية تحديدات توضع على المضاعفات حسب قاعدة الاستثناء .

نشرح فيما بعد من هذا الفصل طريقة دقيقة وعامة لايجاد مضاعفات حالات المجال القوي ، ولكنا في هذه الحالة ، نعمل حالة d^2 بطريقة اقل دقة لكنها تعليمية لنأخذ اولاً الترتيب t_{2g}^2 . يمكن اعتبار مستويات t_{2g} تجمعاً من ستة صناديق ، كما هو مبين في ادناه :



يعطى عدد الطرق التي يشغل فيها الالكترونات هذه الصناديق الستة بالعلاقـة $(6 \cdot 5)/2$ اذ يمثل الرقم 2 في المقام عدم التمييز بين الالكترونات . وهكذا ، يكون الانحلال الكلي لترتيب $t_{2g}{}^2$ مساوياً 15 . والآن ، مع تناقص المجال ، ينتج انفصال الحالات الاوربتالية . A_{1g}, E_g, T_{1g} و T_{2g} ويجب ان يبقى الانحلال الكلي 15 . وهكذا ، اذا كتبنا

$$t_{2g} \times t_{2g} \rightarrow {}^aA_{1g} + {}^bE_g + {}^cT_{1g} + {}^dT_{2g}$$

يمكن القول ان الانحلال الكلي يساوي 15 بكتابة

$$1 \cdot a + 2 \cdot b + 3 \cdot c + 3 \cdot d = 15$$

اذ يجب أن يساوي كل من a, b, c و d واحداً او ثلاثة ومن اليسير ملاحظة أنه بهـذا التحديد تكون للمعادلة ثلاثة حلول فقط :

	a	b	c	d
I	1	1	1	3
II	1	1	3	1
III	3	3	1	1

بصورة متشابهة يوجد الكترونان لترتيب $e_g{}^2$ يجب وضعهما في اربعة صناديـق متكافئة ، ويمكن اجراء ذلك بعدد $6 = (4 \cdot 3)/2$ من الطرق المميزة . وهكذا يمكن ان نكتب : $e_g \times e_g \rightarrow {}^aA_{1g} + {}^bA_{2g} + {}^cE_g$

والمعادلة $1 \cdot a + 1 \cdot b + 2 \cdot c = 6$

حيث يوجد حلان فقط :

	a	b	c
I	1	3	1
II	3	1	1

والآن ، للترتيب $t_{2g}e_g$ يمكن وضع الكترون واحد في صندوق من الصناديـق الستة على حين يوضع الالكترون الثاني منفرداً في صندوق من الصناديق الاربعة ليعطي

مجموع 24 ترتيباً ممكناً . يلاحظ ايضاً عدم امكانية وضع الالكترونين في الصندوق نفسه ، ولهذا ، يكون البرم لجميع الترتيبات مزدوج اوغيرمزدوج . وهكذا ، قد تكون الحالتان T_{1g} و T_{2g} المشتقتان من ترتيب $t_{2g}e_g$ ثلاثيتين واحاديتين . وبذلك نحصل على الجواب الفريد بان الترتيب $t_{2g}e_g$ يعطي ${}^1T_{1g}, {}^3T_{1g}$ ، ${}^1T_{2g}$ و ${}^3T_{2g}$

والانحلال الكلي ، 24 ، لهذه الحالات الاربع في توافق مع حسابنا لعدد الترتيبات في الصناديق

يمكن الان ايجاد اي من التعينات الممكنة للمضاعفات في ترتيبات t_{2g}^2 و e_g^2 صحيحة بالمضي في ربط الحالات على جهتي الشكل . ولاجراء ذلك ، نستعمل قاعدتين ، لن نبرهن اي منهما ، لكن كلتيهما مهمتان ومن السهل تذكرهما. بالمرورمن التداخل الضعيف الى التداخل القوي مع المحيط ، لاتتغير الخواص التماثلية للنظام بأية طريقة ، وهكذا ، يجب ان يوجد العدد نفسه من الحالات لكل نوع خلال ذلك ، ويجب قبول هذه القاعدة ، كما لوكانت بديهية :

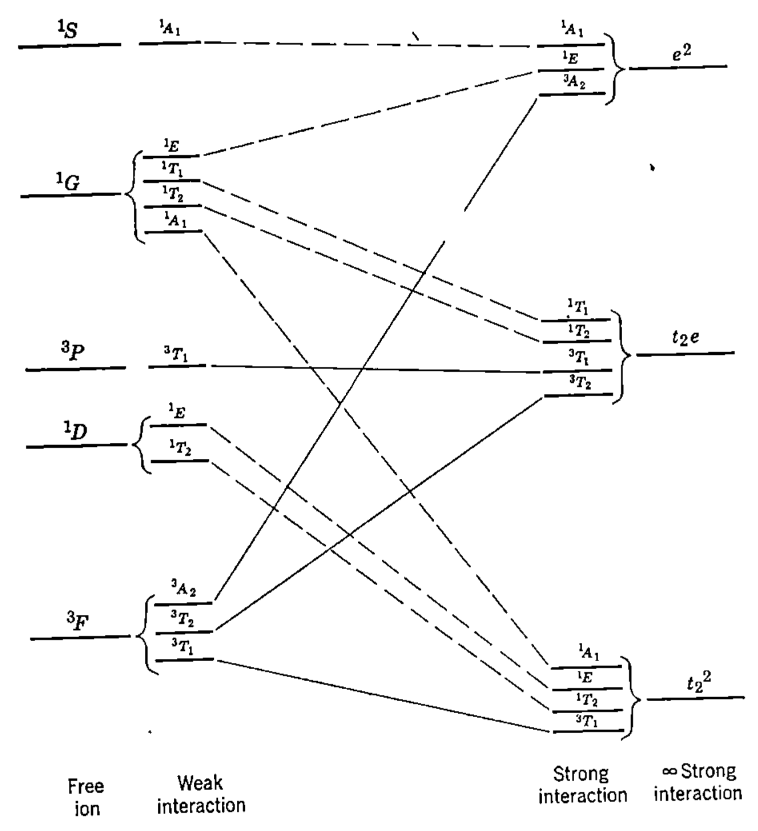
يجب ان يوجد تطابق واحد الى – واحد بين الحالات عند النهايتين القصويين من الاحداثي الافقي .

والقاعدة الثانية التي استعملت سابقاً في بناء المخططات الرابطة لفواعد Woodward -Hoffman التي يعود منشؤها الى ظاهرة تداخل الترتيب(الفقرة 7.6) تسمى قاعدة عدم التقاطع (non-crossing rule) :

« مع تغير قوة التداخل ، لايمكن للحالات ذات انحلال البرم والتماثل نفسه ان تتقاطع » .

يبين الشكل 9.3 على اقصى اليسار حالات الايون الحر . ويبين مباشرة الى جهة اليمين الحالات التي تنفصم اليها حالات الايون الحر هذه تحت تأثير محيط ثماني السطوح .

تعرف هنا مضاعفات البرم لجميع الحالات . ويوجد في اقصى اليمين الحالات (الافتراضية) في حالة التداخل القوي مع المحيط الى مالا نهاية ، على يسارها مباشرة الحالات المتميزة التي بينا وجودها في حالة التداخل القوي جداً ، لكنه ليس قويا الى ما لانهاية . ولاجل ان تتحول كل حالة في جهة اليسار الى حالة من النوع نفسه في جهة اليمين بدون التناقض مع قاعدة عدم التقاطع ، ترسم الخطوط الرابطة بالطريقة المبينة وحدها . ويمكن تلخيص طريقة عمل ذلك واختصارها .



شكل 9.3 مخطط العلاقة النسبية لأيون d^2 في محيط ثماني السطوح . جميع الحالات والاوربتالات من نوع g ولهذا فقد اهمل هذا الرمز السفلي .

يلاحظ ان هناك حالات $^1A_{1g}$ على جهة اليسار وليست حالات $^3A_{1g}$ ، وهكذا ، فان كلتا حالتي A_{1g} على جهة اليمين يجب ان تكونا احاديتين. يعمل ذلك في الحال على استقرار مضاعفات هذه الحالات القادمة من ترتيب e_g^2 ويستبعد الامكانية الثالثة لترتيب t_{2g}^2 . والآن ، يلاحظ وجود حالتان من $^3T_{1g}$ على جهة اليسار ، يجب ان ترتبط الحالة العليا الى حالة $^3T_{1g}$ القادمة من الترتيب $t_{2g}e_g$. هناك حالة واحدة من T_{1g} تحت هذه الحالة ، وهي الحالة القادمة من t_{2g}^2 ، ولهذا يجب ان تكون هذه الحالة ثلاثية مما يعمل على استقرار تعيينات مضاعفات البرم للحالات القادمة من ترتيب t_{2g}^2 . يمكن الآن رسم الروابط الباقية حسب قاعدة عدم التقاطع .

يسمى المخطط الكامل ، في الغالب ، بمخطط العلاقة النسبية *correlation*

diagram . وهو يبين كيف ان مستويات الطاقة في الايون تسلك بشكل دالة قـوة التداخل الكيمياوي مع محيط ثماني السطوح المتماثل .

طرق تناقص التماثل Method of Descending Symmetry

عملنا في الصفحات السابقة على بناء مخطط الارتباط الكامل لايون d^2 في تماثل O_h . ولعمل ذلك دخلنا في مسألة ايجاد مضاعفات البرم لحالات الاوربتال كما لو كانت ناتجة من التداخلات الالكترونية البينية في الترتيبين e_g^2 و t_{2g}^2 ، وتمكنا من الحصول على الحل باستخدام طريقه محورة نوعاً ما للحالات المطلوبة لتكون الحالات الضرورية للارتباط مع تجمع حالات المجال الضعيف .تعد مثل هذه الطريقـة غير عملية في الحالات الاكثر تعقيداً . لكن هناك طريقة مباشرة وعامة تعود الى بيث تسمى طريقة تناقص التماثل التي تعطي دائماً المعلومات اللازمة .سنوضح هذه الطريقة بعـد تطبيقها في حالة d^2، وينبغي ان تتضح بعد ذلك كيفية استخدام الطريقة نفسها في اية حالـة .

لنبدأ بترتيب e_g^2 .لقد بينا ان هذا الترتيب يجب ان ينتقل الى الحالات A_{1g} , A_{2g} و E_g مع بدء تأثير التداخلات الالكترونية .لنفترض انه أخـذنا محيط الايون ، الذي هو تماثل O_h وخفضنا هذا التماثل الى D_{4h} ، مثل اخذ زوج الليكاندات في موقع ترانز لمعقد MX_6 ثماني السطوح وحركناهما بعيدا الى مسافة اكبر من الليكاندات الاربعة الاخرى .بذلك يزال انحلال اوربتالات e_g احادية الالكترون وكما يتضح من جدول العلاقة النسبية في الملحق IIIB ، نحصل على مستويين غير منحلين ذوي تماثل a_{1g} و b_{1g}

$$e_g\{\Longrightarrow \begin{array}{l} \text{——}\ a_{1g} \\ \\ \text{——}\ b_{1g} \end{array}$$

$$O_h \qquad D_{4h}$$

والان يكون عدد الطرق التي يمكن بواسطتها وضع الالكترونين في المستويين a_{1g}^2 و b_{1g}^2 ، كالاتـي :

	الناتج المباشر	مضاعفات البرم الممكنة
a_{1g}^2	A_{1g}	$^1A_{1g}$
$a_{1g}b_{1g}$	B_{1g}	$^1B_{1g}$, $^3B_{1g}$
b_{1g}^2	A_{1g}	$^1A_{1g}$

من الواضح ان قاعدة الاستثناء تحتاج الى ان تكون حالات A_{1g} الناتجة من الترتيبين a_{1g} و b_{1g} احادية . اي يجب ان يكون برم الالكترونات مختلفاً . للترتيب b_{1g} , a_{1g} . ولما كان للالكترونين حالات اوربتال مختلفة ، ليس هناك تحديد لبرمها وتكون الحالتان الناتجتان مسموحتين .ينبغي ان يلاحظ ان العدد الكلي لترتيبات الالكترونات في الصناديق الاربعة من نوع e_g كان ستة ومايزال العدد الكلي ستة في التماثل D_{4h} . كما ينبغي ان يكون .

والآن . تماماً كما ينتقل الكترون المستوى e_g الاحادي في تماثل O_h الى المستويين a_{1g} و b_{1g} عندخفض التماثل الى D_{4h} ، بحيث ان الحالات المشتقة من ترتيب e_g^2 في تماثل O_h ، وهي A_{1g}, A_{2g} و E_g . يجب ان تنتقل الى الحالات المناسبة لتماثل D_{4h} . ويبين البحث في جدول العلاقة النسبية ان العلاقات هي :

$$
\begin{array}{cc}
O_h & D_{4h} \\
A_{1g} \rightarrow & A_{1g} \\
A_{2g} \rightarrow & B_{1g} \\
E_g \rightarrow & \begin{cases} A_{1g} \\ B_{1g} \end{cases}
\end{array}
$$

ولايمكن لخفض التماثل ان تغيّر انحلالات البرم . لذلك . اذا كانت حالة A_{1g} في O_h احادية . فان حالة A_{1g} المطابقة في D_{4h} يجب ان تكون احادية ايضاً . وهلم جرا . والابعد من ذلك . مهما كان المضاعف لحالة E_g في O_h فان كلاً من حالتي A_{1g} و B_{1g} الناتجتين منها بخفض التماثل الى D_{4h} يجب ان يكون لهما مضاعف البرم نفسه . ولما كانت حالات A_{1g} الوحيدة المتوفرة في D_{4h} هي $^1A_{1g}$ ، وجب ان تكون العلاقة النسبية بين حالات O_h وحالات D_{4h} خلال المضاعفات البرمية المبينة في ادناه :

$$
\begin{array}{cc}
O_h & D_{4h} \\
{}^1A_{1g} \rightarrow & {}^1A_{1g} \\
{}^3A_{2g} \rightarrow & {}^3B_{1g} \\
{}^1E_g \rightarrow & \begin{cases} {}^1A_{1g} \\ {}^1B_{1g} \end{cases}
\end{array}
$$

يثبت ذلك مضاعفات الحالات في O_h ويعطي ، بالطبع ، التعيينات نفسها لمضاعفات البرم التي تم اشتقاقها سابقاً .

لنستمر الآن الى الحالات الناتجة من الترتيب t_{2g}^2 . وهي $A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$. لقد وجدنا سابقاً امكانية التعيينات الثلاثة للمضاعفات ، التي تتوافق مع الانحلال الكلي (15) لترتيب t_{2g}^2 . التي يجب ان تبقى . وتعدّ هذه الحالات مرة اخرى في الجدول الآتي مرجعاً مناسباً .

$t_{2g} \times t_{2g} =$	A_{1g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}
تعيينات مضاعف البرم الممكن	1	1	1	3
	1	1	3	1
	3	3	1	1
التمثيلات المطابقة	A_g	A_g	A_g	A_g
		B_g	B_g	A_g
في C_{2h}			B_g	B_g

والآن ، من الضروري النظر الى المجموعة الثانوية من O_h بحيث ينتقل كل من التمثيلات A_{1g}, E_g, T_{1g}, و T_{2g} من O_h الى تمثيل مختلف احادي البعد او مجموعة تمثيلات احادية البعد من المجموعة الثانوية . واذا لم تكن جميعها مختلفة يستحيل الحصول على نتائج كاملة وواضحة . يبين البحث في جدول العلاقة النسبية لتماثل O_h في الملحق IIIB ان المجاميع الثانوية C_{2h} و C_{2v} تكون مقنعة . نستعمل C_{2h} هنا ، وقد يتدرب القاريء على تطبيق الطريقة باستعمال C_{2v} للتحقق من النتائج . بينا في الجدول السابق تحت كل من تمثيلات O_h تمثيلات C_{2h} المطابقة لها مثل ماهي عليه في جدول العلاقة النسبية . ولما كان t_{2g} في O_h ينتقل الى $a_g + a_g + b_g$ في C_{2h} ،فان الناتج المباشر $t_{2g} \times t_{2g}$ ينتقل الى مجموع النواتج المباشرة الستة من $a_g + a_g + b_g$ ،وهي :

$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times b_g = B_g$$
$$a_g \times a_g = A_g$$
$$a_g \times b_g = B_g$$
$$b_g \times b_g = A_g$$

يمثل اول هذه النواتج اشغال احد اوربتالات a_g بكلا الالكترونين وهكذا يجب ان تكون احادية ، ^1A_g . ويمثل الثاني وضع كل الكترون في اوربتال a_g مختلف ولهذا يمكن ان يعطي لكليهما حالات احادية وثلاثية $^1A_g + {}^3A_g$.كذلك تمثل الثالثة والخامسة وضع الالكترونات في اوربتالات مختلفة ، وتعطيان حالات ثلاثية

واحادية . مثل $2^1B_g + 2^3B_g$ وتمثل الرابعة والسادسة وضع الالكترونين في الاوربتال نفسه . وتعطيان حالات احادية فقط . 2^1A_g . والخلاصة . يعطي الناتج المباشر الذي ينتقل الى $(a_g + a_g + b_g) \times (a_g + a_g + b_g)$ في C_{2h} الحالات الآتية في C_{2h}

$$4^1A_g + {}^3A_g + 2^1B_g + 2^3B_g$$

قد يلاحظ أن مجموع الانحلالات $4(1 \times 1) + (3 \times 1) + 2(1 \times 1) + 2(3 \times 1) + (1 \times 3) + (1 \times 1)$ يساوي 15 .كما يجب أن يكون اذا لم يحدث خطأ ما .

والآن يمكن الحصول على النتيجة المطلوبة كما يمكن في الحال اجراء تعيين فريد للمضاعفات بالنسبة للحالات المبينة في الجزء السفلي من الجدول بملاحظة ان هناك حالة ${}^3A_g$ فقط وحالتين من ${}^3B_g$.لذلك يجب تعيينها الى حالات A_g واثنتين من B_g الناتجة من T_{1g} .لاثبات ان حالة T_{1g} ثلاثية البرم ، ولهذا ، تكون جميع الحالات A_{1g} ، E_g و T_{2g} احادية البرم .

مخططات مستوى الطاقة في محيطات رباعي السطوح :

يمكن بناء مخططات مستوى الطاقة للايونات في محيطات رباعي السطوح بالطرق نفسها المبينة في الشرح السابق لحالة ثماني السطوح . سنشرح باختصار الطريقة لحالة d^2 .

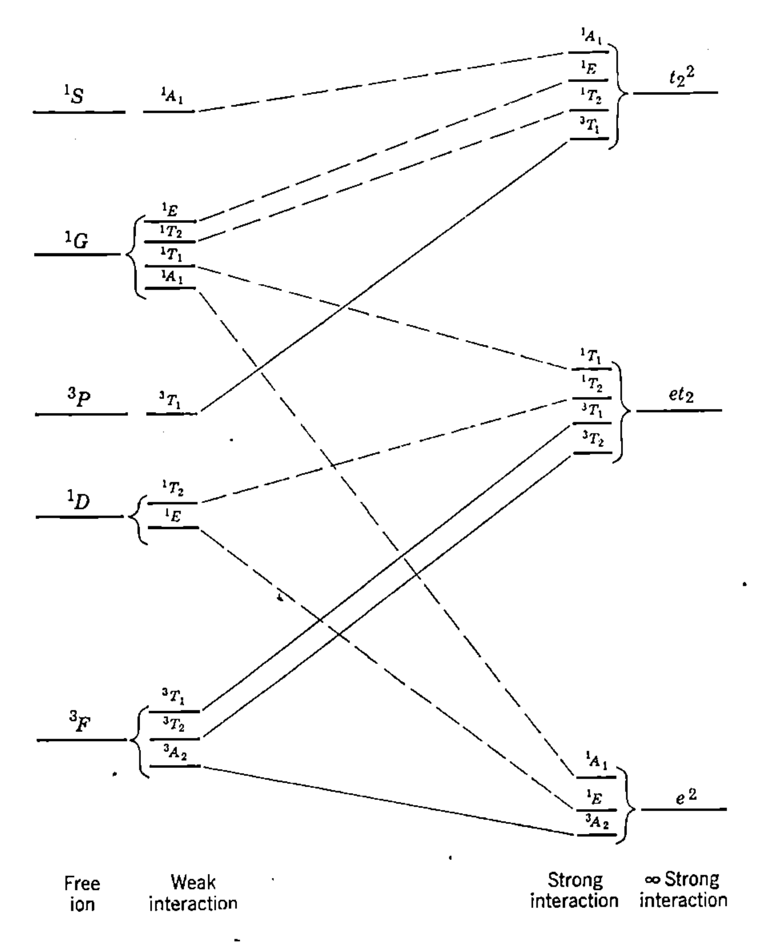
للحصول على الجهة اليسرى (التداخل الضعيف) نبحث عن كل من حدود الايون الحرفي الجدول 9.3 ونجد هذه الحدود تنفصم كالآتي :

$$
\begin{aligned}
&{}^3F \rightarrow {}^3A_2 + {}^3T_1 + {}^3T_2 \\
&{}^1D \rightarrow {}^1E + {}^1T_2 \\
&{}^3P \rightarrow {}^3T_1 \\
&{}^1G \rightarrow {}^1A_1 + {}^1E + {}^1T_1 + {}^1T_2 \\
&{}^1S \rightarrow {}^1A_1
\end{aligned}
$$

نركز اهتمامنا الآن على جهة اليمين (التداخل القوي) من المخطط ، يلاحظ في الشكل 9.2 ان اوربتالات e احادية الالكترون اكثر استقراراً (بمقدار Δ_t) من اوربتالات t_2 احادية الالكترون . لذلك ، تكون الترتيبات الثلاثة تحت تأثير التداخل القوي مع محيط رباعي السطوح كالآتي ، حسب الزيادة في الطاقة ، $e^2, et_2, t_2{}^2$.وبأخذ تمثيلات الناتج المباشر لهذه الترتيبات والحصول على التمثيلات غير المختزلة المتوافقة ، يلاحظ أن الازدواج مابين الالكترونات يؤدي الى ظهور الحالات الآتية :

$$e^2 \rightarrow A_1 + A_2 + E$$
$$et_2 \rightarrow T_1 + T_2$$
$$t_2{}^2 \rightarrow A_1 + E + T_1 + T_2$$

يمكن الآن تعيين مضاعف البرم الصحيح 1 أو 3، لكل من هذه الحالات بالطرق نفسها المبينة بالتفصيل لحالة ثماني السطوح ومن ثم ربط الحالات على جهتي المخطط للحصول على مخطط العلاقة النسبية الكامل المبين في الشكل 9.4.



شكل 9.4 مخطط العلاقة النسبية لايون d^2 في محيط رباعي السطوح .

الفجوة الشكلية (The Hole Formalism) :

يمكن تطبيق الطرق المبينة في اعلاه لعمل مخططات العلاقة النسبية لايونات d^2 في محيطات ثماني ورباعي السطوح على جميع ترتيبات d^n من $2 \leq n \leq 9$. على أية حال . يزداد الجهد المبذول بصورة سريعة غير اعتيادية مع زيادة عدد الالكترونات . ولكن هناك عدة انواع من العلاقات التي تسهل امكانية الحصول على مخططات معينة من اخرى يمكن بناؤها بسهولة اكثر .

تعد الفجوة الشكلية احدى هذه الانواع من العلاقات . حسب هذه العلاقة ، التي تكون دقيقة ، يسلك ترتيب d^{10-n} لجميع النقاط على طول الاحداثي الافقي من مخطط مستوى الطاقة بالطريقة نفسهامثل ترتيب d^n ، باستثناء اخذ جميع طاقات التداخل مع المحيط اشارة متعاكسة . والطريقة الفيزياوية للنظر الى المسألة بالقول ان عدد n من الفجوات في غلاف d قد تعامل بشكل عدد n من البوزيترونات (positron) يسلك العدد n من البوزيترونات ، في أثناء تداخل بعضها مع البعض الاخر بشكل العدد n من الالكترونات نفسه .وحين يحاول المحيط التنافر مع الالكترون يعمل بالقوة نفسها على جذب بوزيترون . والعكس هو الصحيح .

وتلاحظ نتائج هذه العلاقة بسهولة بأُخذ الجهة اليمنى من مخططات العلاقة النسبية بنظر الاعتبار . يحتوي الترتيب لعدد n من الالكترونات في محيط ثماني السطوح على اكبر عدد ممكن من الالكترونات في اوربتالات t_2 التي تكون اكثر استقراراً ،

في حين يكون مثل هذا الترتيب لعدد n من البوزيترونات اقل استقراراً . وعلى العموم ، تنعكس الحالات الموجودة في اقصى اليمين من المخطط لترتيب d^n (في محيطات ثماني او رباعي السطوح) لترتيب d^{10-n} المطابق . ولما كان ترتيب الطاقة للحالات الناتجة من حدود الايون الحر لترتيب d^n يتبع ترتيب الطاقة حيث يتم التحول الى ترتيبات $e^p t_2{}^q$ المختلفة على اليمين ، يتبع انعكاس نماذج الانفصام لحدود الايون الحر في نظام d^n الى نظام d^{10-n} المماثل لها .

وعلى سبيل المثال ، نحصل على مخطط العلاقة النسبية لنظام d^8 في مجال ثماني السطوح من الشكل (9.3) على عكس الترتيب العمودي لترتيبات $t_2{}^2, et_2, e^2$ ومن ثم اعادة رسم الخطوط الرابطة .

العلاقات الاكثر عموماً :

يعد الوصف المعطى في اعلاه للحصول على مخطط العلاقة النسبية لترتيب d^8 في محيط ثماني السطوح من مخطط ترتيب d^2 في محيط ثماني السطوح هو تماماً الوصف نفسه الذي يستعمل للحصول على مخطط أيون d^2 في محيط رباعي السطوح من مخطط ايون d^2 في محيط ثماني السطوح . وبتغيير المحيط من ثماني الى رباعي السطوح تنعكس طاقات اوربتالات e و t_2 وكذلك يفعل ، التغيير من عدد n من الالكترونات الى عدد n من البوزيترونات بينما يترك تماثل المحيط نفسه .

ويمكن كتابة القاعدة الآتية العامة ، اذ يستعمل الرمز d^n(oct) ليعني ترتيب مستوى الطاقة لنظام d^n في مجال ثماني السطوح ، مع الرموز الاخرى ذات المعاني المتشابهة

$d^n(\text{oct}) \equiv d^{10-n}(\text{tetr})$ هو معكوس $d^n(\text{tetr}) \equiv d^{10-n}(\text{oct})$

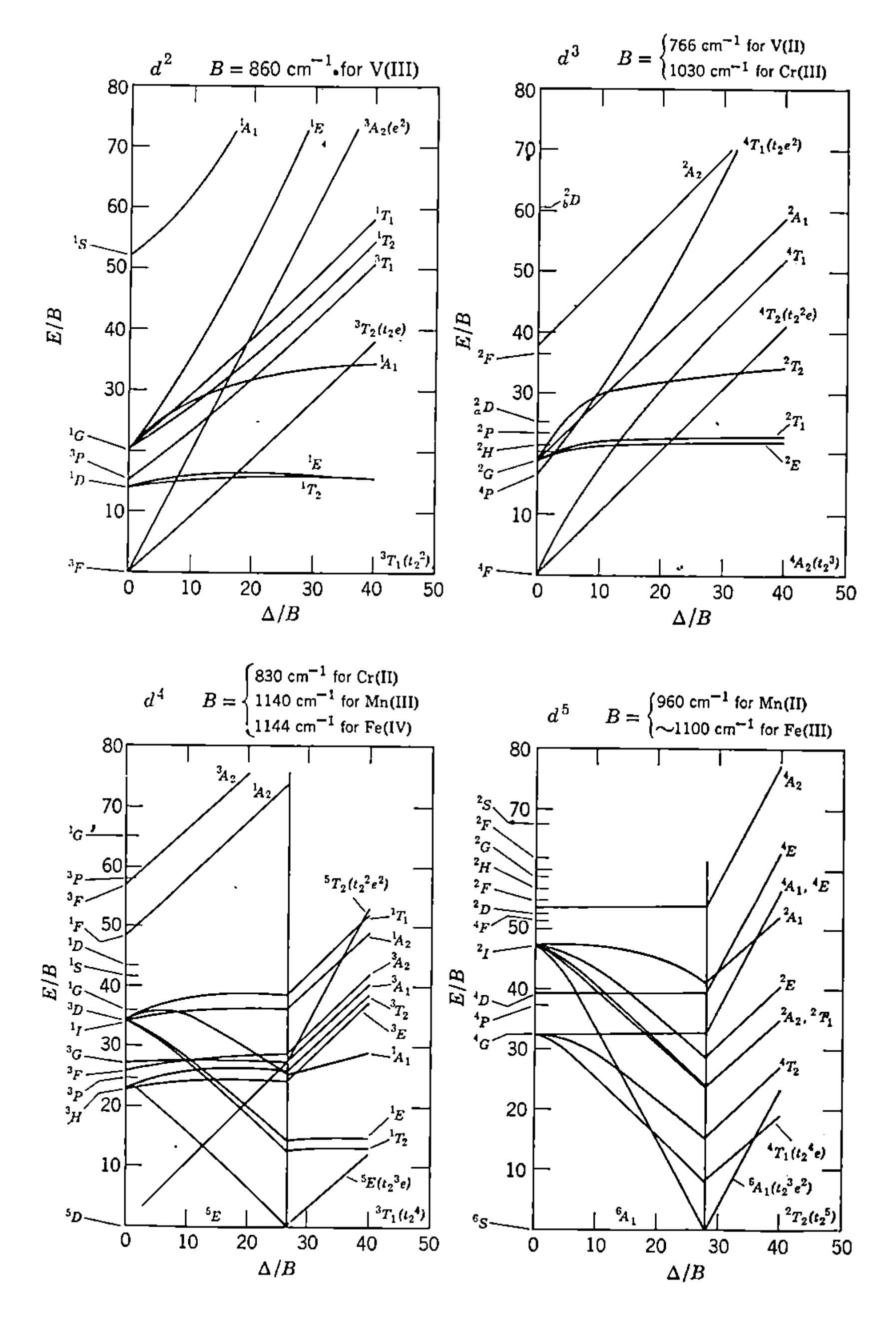
وللحالات الثماني عشرة الممكنة ، $d^1 - d^9$ ، في محيطات رباعي وثماني السطوح ، يمكن الحصول على مخططات العلاقة النسبية بتوضيح مخططات الحالات البسيطة الاتية :

$d^1(\text{oct})$ $d^2(\text{oct})$ $d^3(\text{oct})$ $d^4(\text{oct})$ $d^5(\text{oct})$

تعد حالة d^5 خاصة في كون جميع المخططات الاربعة ذات العلاقة هنا متشابهة وبالطبع يكون لكل من d^n و d^{10-n} الترتيب نفسه حين $n = 5$ و $d^5(\text{oct}) \equiv d^5(\text{tetr})$

يبين الشكل 9.5 مخططات مستوى الطاقة لجميع ترتيبات d^n في محيطات ثماني السطوح ، ولقد رسمت هذه المخططات بطريقة تحتاج الى بعض التعليق وعوضاً عن استخدام وحدات مطلقة لمقاييس الاحداثي العمودي والاحداثي الافقي ، التي تحدد تطبيق كل مخطط لحالة واحدة بحيث تتوافق المسافات الفاصلة بين حدود الايون الحر .

والحدود في المخطط ، وتعد وحدة الطاقة الحد B للتنافر مابين الالكترونات . وعلى كل مخطط تعطى قيم B للايونات الحرة الشائعة لترتيبات d^n و d^{10-n} المتطابقة . اضافة الى ذلك ، رسمت المخططات بحيث أخذت طاقة حالة الاستقرار بمقدار صفر لجميع قيم Δ_0 . وفي الحالات التي تتغير فيها حالة الاستقرار توجد تغيرات حادة في منحدرات جميع الخطوط . ويجب التأكيد على ان هذه الانواع تعد اصطناعية للمخططات ولا تمثل انقطاعات حقيقية في طاقات الحالات .



شكـل 9.5 مخططات مستوى الطاقة لترتيبات d^2-d^8 في تماثل ثماني السطوح .

[after Tanabe and Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954)]

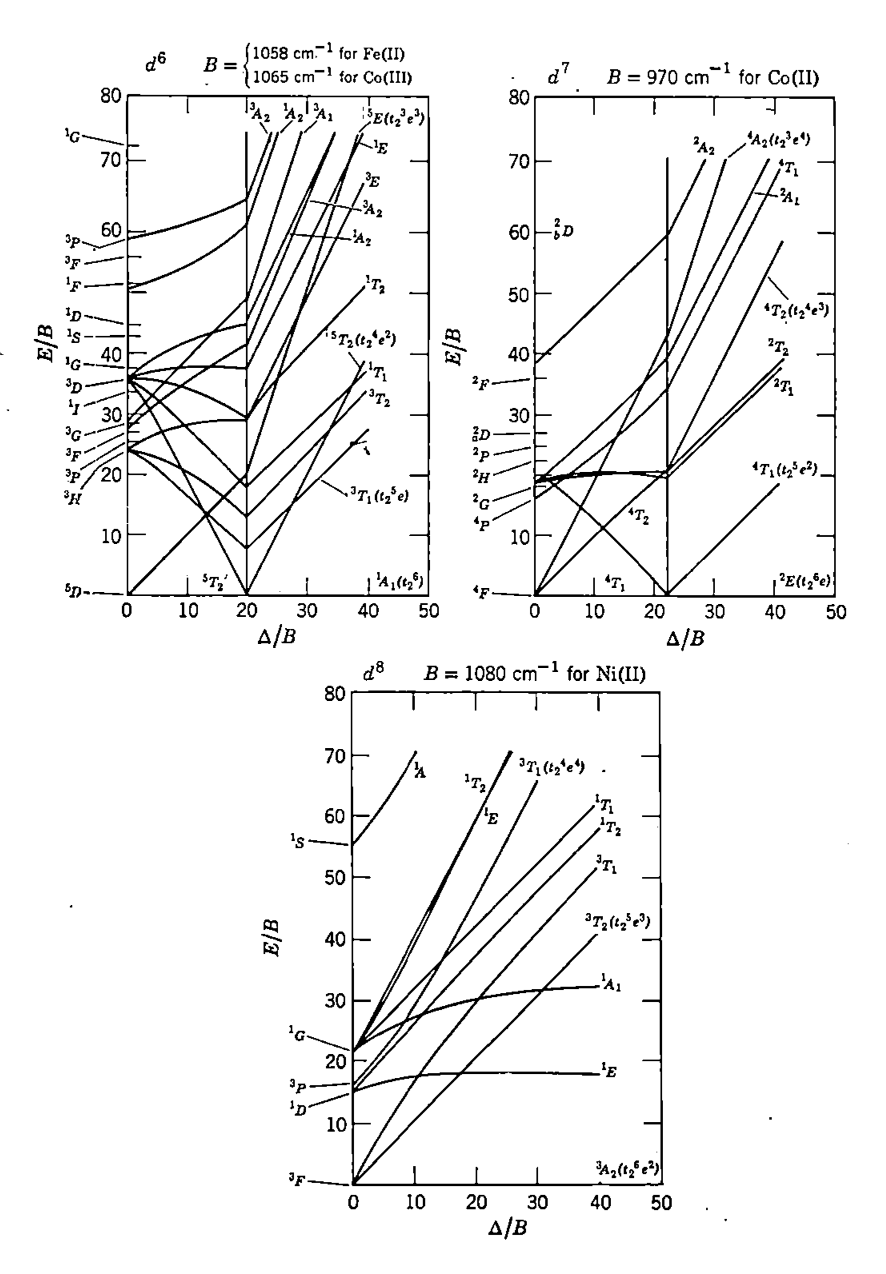


Figure 9.5 (*Continued*)

مخططات مستوى الطاقة للتماثلات الواطئة :

اخذنا لحد الآن الوضعيات الشائعة للتماثل العالي جداً . وقد لاحظنا أن اوربتالات d لتماثل ثماني ورباعي السطوح تنفصم الى تجمعين ، ولهذا تتطلب حداً واحداً ، Δ_0 أو Δ_t ، لوصف نموذج الطاقة وفي الحالات التي يكون فيها التماثل عالياً وعدد الحدود الحرة صغيراً ، تكون دراسات التماثل ، كما لاحظنا ، تعليمية بدرجة عالية . وحين يكون التماثل واطئا ، فان هناك انفصامات وحدوداً اكثر ولهذا قد يكون التعلم قليلاً من دراسات التماثل لوحدها بالنسبة لترتيب المستويات النسبي . ولذلك ، تصبح دراسات التماثل اقل فائدة بحد ذاتها ومن الضروري وضع معادلات الحساب البسيطة والملائمة اكثر. وبالنسبة لتفسير قياسات الشدة الطيفية وخاصة استقطاب حزم الامتصاص تبقى دراسات التماثل النقي مفيدة للغاية ، كما سيلاحظ في الفقرة (9.6) .

يعّد D_{4h} أحد التماثلات الواطئة شائعة الحدوث في المركبات التناسقية ، وهو مجموعة النقطة للذرات المحيطة التي تتداخل مباشرة مع الدرة الفلزية في معقدات المربع المستوي ومعقدات ثماني السطوح التي تكون منحرفة بالاستطالة (elongation) اوالانكماش (compression) على طول أحد المحاور رباعية المرة ولمعقدات ثماني السطوح ثنائية التعويض في مواقع ترانز (*trans*-disubstituted) مثل $trans\text{-}[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ سنشرح مجموعة النقطة هذه مثالاً على توضيح الطبيعة العامة للمشاكل الناتجة حين يكون التماثل اوطأ من التماثل المكعبي .

كما يبين الجدول (9—3) ، تكوّن اوربتالات d القاعدة لتمثيل مجموعة D_{4h} التي تحتوي على التمثيلات غير المختزلة A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, و E_g بالاشارة الى جدول خاصية D_{4h} ، يمكن الحصول على معلومات نوعية اكثر في ان اوربتالات d تتطابق مع هذه التمثيلات بالطريقة الآتية :

$$A_{1g}:\ d_{z^2}$$
$$B_{1g}:\ d_{x^2-y^2}$$
$$B_{2g}:\ d_{xy}$$
$$E_g:\ d_{xz}, d_{yz}$$

ولما كانت هناك اربعة نوعيات مختلفة من الاوربتالات ، نحتاج الآن الى ثلاثة حدود لتعيين الاختلافات بالطاقة بينها يجب ان تكون القيم النسبية لهذه الحدود معروفة

لايجاد الطاقات النسبية للانواع الاربعة من الاوربتالات ، بحيث يوجد في الاقل عددان حقيقيان ونسبة اثنين من الحدود الى الثالث ، ومن المحتمل ، وجوب معرفتها قبـــل امكانية بناء اي نوع من مخططات مستوى الطاقة . وحين يكون الانحراف عن تماثل ثماني السطوح التام قليلاً ، يمكن افتراض ان مستويات a_{1g} و b_{1g} الناتجة مـــن انفصام مستويات e_g في O_h تكون منفصلة بطاقة تقارن بقدرتها مع الطاقة الفاصلة لمستويات b_{2g} و e_g الناتجة من مستويات t_{2g} في O_h ، وان كلتا هاتين الطاقتين تكونان صغيرتين نسبة الى الاختلاف بالطاقة Δ_0 ، الموجود اصلاً بين مستويات e_g و t_{2g} في محيط ثماني السطوح . ومع ذلك ، يبقى التساؤل عن الطاقات النسبية بين a_{1g} ضد b_{1g} و b_{2g} ضد e_g .

علاقة مخططات مستوى الطاقة مع خواص المعقدات المغناطيسيــــة والطيفيــة :

من بين التطبيقات المهمة لمخططات مستوى الطاقة من النوع الذي تم شرحه : استعمالها في تفسير الخواص الطيفية والمغناطيسية للمعقدات ومركبات العناصر الانتقالية الاخرى . وللشرح المفصل لهذه التطبيقات يشار للقاريء الى عدد من الكتب التي تتعامل بصورة اوسع مع نظرية المجال الليكاندي* ، ومن المناسب هنا اعطاء تفسير موجز لذلك .

تعود الاطياف المرئية وفوق البنفسجية القريبة لأيونات الفلزات الانتقالية فـــي المحيطات الكيمياوية الى الانتقالات من حالات استقرارها الى حالات تهيج مختلفة . كما هو مبين في مخططات مستوى الطاقة في الشكل (9.5) . وكما سيشرح شرحاً مفصلاً فـــي الفقرة (9.6) . تعّد هذه الانتقالات اسمياً ممنوعة حسب قواعد الاختيار بالتقريب الاول لكنها تظهر بصورة ضعيفة بسبب مخالفة هذه القواعد في التقريبات الاعلى . تكـــون الانتقالات الى حالات التهيج ذات مضاعف البرم نفسه مثل حالة الاستقرار 10^2 مرة اقوى من الانتقالات الى حالات مختلفة بعدد كم البرم ، كما هو متوقع . وهكذا ، تسبب الانتقالات الممنوعة برمياً (spin-forbidden transitions) ظهور حزم امتصاص ضعيفة جداً بحيث تصعب ملاحظتها فـــي القيـــاسات الاعتيـــاديـــة .

وبالبحث في مخططات مستوى الطاقة يلاحظ نوع الطيف الذي ينبغي ان يأخذه الايون في المحيط المعين . فمثلا ، يلاحظ من الشكل (9.3) ان ايون d^2 في معقـــد

---

* انظر القائمة في الملحق IX .

ثماني السطوح ، مثل $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ، ينبغي ان يمتلك ثلاثة انتقالات مسموحة برمياً ، من حالة الاستقرار $^3T_1$ الى الحالات العليا $^3T_1$, $^3T_2$, و $^3A_2$. وقد وجدت تجريبياً حزمتا امتصاص عند 17,000 ~ سم$^{-1}$ و24,000~سم$^{-1}$ اذ يمكن تنسيبهما الى الانتقالات $^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ و $^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$ اذا أخذت Δ_0 مساوية الى 21,500~سم$^{-1}$ تقريباً . يتوقع ان يكون انتقال $^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ عند طاقة اعلى لهذه القيمة من Δ_0 ولم يلاحظ بصورة اكيدة .

ومثال آخر ، نأخذ بنظر الاعتبار نظام d^7 لأيون $Co(II)$ في محيط رباعي السطوح ، مثل $[CoCl_4]^{2-}$. يكون مخطط مستوى الطاقة هو نفسه كما لأيون d^3 في معقد ثماني السطوح ، ونلاحظ من الشكل (9.5) توقع ثلاث حزم مسموحة برميا ، مرة اخرى ، لوحظت حزمتان فقط عند 5500~ سم$^{-1}$ و 14,700 ~ سم$^{-1}$. يتبع من مخطط مستوى الطاقة ان هذه الحزم يجب ان تعيّن الى انتقالات $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ و $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ ومن ثم يفترض ان الانتقال $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ يجب ان يقع في المدى 3000–3500 سم$^{-1}$.

وقد لوحظ مثل هذا الانتقال في عدد آخر قليل من المعقدات رباعية السطوح لكنه ضعيف جداً ، وسيشرح سبب الضعف في الفقرة (9.6.) . ومما ينبغي ان يلاحظ هنا كون Δ_t في حدود 3000–3500 سم$^{-1}$ فقط ، مقارنة مع القيمة 21,500~سم$^{-1}$ تقريباً للمعقد $[V(H_2O)_6]^{3+}$ التي وجدت سابقاً . يعود هذا الفرق الكبير الى اتحاد تأثيرين :

اولهما للايون الفلزي المعني والليكاندات ، تكون Δ_0 لمعقد MX_6 ثماني السطوح تقريباً ضعف Δ_t لمعقد MX_4 رباعي السطوح . والثاني ، لمعقدات ثماني السطوح ، تؤدي الزيادة بوحدة واحدة لعدد اكسدة الفلز الى زيادة Δ_0 بعامل مقداره 1.5 الى 2.0.

وبقدر مايهم الخواص المغناطيسية ، تهيىء مخططات مستوى الطاقة توضيحاً سهلاً للطريقة التي يستنتج بها التماثل وقوة التداخل مع المحيط مضاعفات البرم للايونات الفلزية في مركباتها . تظهر ، اساساً ، وضعيتان مختلفتان :

نوضح احداهما بحالات ثماني السطوح d^1, d^2, d^3, d^8 و d^9 ، تشتق حالة الاستقرار من الحد الاوطأ للأيون الحر لجميع قيم حدود Δ_0 ، التي تكون كبيرة . ونظراً لوجوب كون عدد الالكترونات غير المزدوجة هو نفسه كما للايون الحر ، قد يتداخل الايون بقوة مع محيطه . وفي حالات اخرى ، خاصة d^4, d^5, d^6 ، و d^7 ، تشتق حالة الاستقرار من

حد الايون الحر الواطيء للحصول على قيمة حرجة من Δ_0 ، تنخفض بعدها حالة مضاعف البرم الواطيء الناتجة من حد الايون الحر العالي تحتها ولهذا تصبح حالة استقرار.

ومن هنا ، يمكن الافتراض لهذه الانظمة ان في المعقدات والمركبات الاخرى التي يكون فيها تأثير تشويش المحيط ، مقاساً بواسطة Δ_0 ، ضعيفاً ، يكون عدد الالكترونات غير المزدوجة اعلى مايمكن ، في حين يوجد اقل عدد من الالكترونات غير المزدوجة (اثنان او اربعة اقل) للمركبات التي يكون فيها تأثير تشويش المحيط قوياً جداً ، اكبر من القيمة الحرجة من Δ_0 ، وقد وجدت مثل هذه الفرضيات في توافق جيد مع الملاحظات التجريبية . ومع انه يمكن وضع فرضيات مشابهة لانظمة d^n المختلفة في محيطات رباعي السطوح ، فانها تكون ذات قيمة عملية قليلة اذ لاتزيد قيمة Δ_t عن القيمة الحرجة مطلقاً في انظمة رباعي السطوح الحقيقية ، ولهذا تعرف جميع معقدات رباعي السطوح بأن لها اعلى مضاعف برم ممكن .

والطريقة الاخرى لتقدير ما اذا كان الايون d^n المعين في محيط ثماني السطوح مضاعف برم ممكن واحد او اكثر ، ومهما كانت هذه المضاعفات ، فهي بسيطة جداً لاتحتاج الاشارة الى اي من مخططات مستوى طاقة المعروفة ، وفي الحقيقة ،

لاتحتاج حتى لاستعمال الورق والقلم . نأخذ بنظر الاعتبار التجمع من اوربتالات d احادية الالكترون التي تنفصم ، كما هومبين في الشكل (9.2) ، الى التجمع الثانوي من اوربتالات t_{2g} الواطئة والتجمع الثانوي من اوربتالات e_g العالية . عند محاولة وضع الكترون في هذا التجمع من اوربتالات d ، يجب ان يؤخذ بنظر الاعتبار حد ان للطاقة . اذا دخل الالكترون في التجمع الثانوي t_{2g} فانه يكون اكثر استقراراً بمقدار Δ_0 مما لو دخل في التجمع الثانوي e_g . ولغرض دخول التجمع الثانوي t_{2g} يجب ان يدخل في اوربتال مشغول سابقاً بالكترون واحد ، وتنتج عن ذلك طاقة تنافرية تسمى طاقة الازدواج (pairing energy) ، P . واذا كانت طاقة الازدواج هذه اكبر من Δ_0 ، فان الالكترون يدخل في اوربتال e_g بالرغم من حقيقة كون ذلك يستهلك طاقة مقدارها Δ_0 ، وهكذا ، يمكن حساب قيمة Δ_0 الحرجة (تقريباً) بانها مساوية لطاقة الازدواج P . ويمكن حساب الطاقة الاخيرة من القيم الطيفية للايون الحر .

بتذكر هذه الاعتبارات ، يمكن عمل التحديدات الاتية عن توزيع الكترونات d لترتيبات d^n المختلفة في محيطات ثماني السطوح . لحالات d^1, d^2 ، d^3 ، يمكن

للالكترونات ان تدخل اوربتالات t_{2g} بدون الحاجة الى الاشغال المزدوج لاي اوربتال . لذلك فان لهذه الايونات واحد واثنين وثلاثة الكترونات غير مزدوجة . على التوالي . بغض النظر عن قيمة Δ_0 .ولايونات d^9 , d^8 تحتاج جميع الترتيبات الممكنة الى الاشغال المزدوج للاوربتال الثالث والرابع . على التوالي . وتكون ترتيبات الطاقة الواطئة دائماً هي $t_{2g}{}^6 e_g{}^2$ و $t_{2g}{}^6 e_g{}^3$ مع الاشغال الكامل لاوربتالات t_{2g} بغض النظر عن قيمة Δ_0 .

وهكذا . يجب ان تمتلك حالات استقرار الايونات d^1, d^2, d^3, d^8 . d^9 . . في محيطات ثماني السطوح اعلى عدد من الالكترونات غير المزدوجة بغض النظر عن قيمة Δ_0 . وللايونات d^4, d^5, d^6 . d^7 . يعتمد التوزيع الالكتروني على قيمة Δ_0 مقارنة مع P . كما هومبين في الجدول الاتي. تمثل الاعداد بين الاقواس اعداد الالكترونات غير المزدوجة .

CONFIGURATION	$\Delta_0 < P$	$\Delta_0 > P$
d^4	$t_{2g}{}^3 e_g$ (4)	$t_{2g}{}^4$ (2)
d^5	$t_{2g}{}^3 e_g{}^2$(5)	$t_{2g}{}^5$ (1)
d^6	$t_{2g}{}^4 e_g{}^2$(4)	$t_{2g}{}^6$ (0)
d^7	$t_{2g}{}^5 e_g{}^2$(3)	$t_{2g}{}^6 e_g$ (1)

وقد يلاحظ ان جميع هذه النتائج في توافق مع الاستنتاجات التي يمكن الحصول عليها من مخططات مستوى الطاقة لشكل 9.5.

9.5 تقدير طاقات الاوربتال :

يعد التقييم العددي لطاقات الاوربتالات والحالات اساسا مسألة وضع حسابات ميكانيكية كمية .وكما ذكرنا في الفصل الاول لايعد ميكانيك الكم موضوع هذا الكتاب . وفي الحقيقة . حاولنا بصورة عامة . تجنب المعالجة التفصيلية لهذه الطرق في حل المعادلة الموجية . وقد تم التأكيد على الخواص التي تمتلكها الدوال الموجية لاسباب تماثلية كليا بغض النظرعن الشكل التحليلي الواضح .على اية حال . يعد هذا الشرح للنواحي التماثلية من نظرية المجال الليكاندي زائفاً غير مقنع بدون بعض الشرح المختصر للنماذج المختلفة التي قد تستعمل لعمل الحسابات ولبيان طبيعة التداخل بين الايون الفلزي ومحيطه الكيمياوي .

سيكون شرحنا هنا للطرق الحسابية سطحيا ويهدف الى بيان المظاهر الفيزياوية للنماذج .للمعالجة الكامله لهذا الموضوع مع الاشارة الى المصادر الاصلية . وللشرح

الابعد لتفسير السلوك الكيمياوي لمركبات الفلزات الانتقالية بدلالة نظرية المجال الليكاندي يشارللقاريء الى البحوث المنشورة الموضوعة في الملحق IX .

كما لاحظنا في الفقرة 9.1 . هناك ثلاث نظريات متقاربة للبنيات الالكترونية في معقدات الفلزات الانتقالية . تعطي جميعها استخداما واضحا للنواحي النظرية من المسألة لكنها تستعمل نماذج فيزياوياً مختلفة من التداخل بين الايون ومحيطاته كقاعدة للحسابات .والنظريات الثلاث التي يجب تذكرها . هي : نظريات المجال البلوري والمجال الليكاندي والاوربتال الجزيئي .وهناك ايضا نظرية آصرة التكافؤ . التي لاتستعمل التماثل كثيراً . لكنها الى ذلك في توافق جيد مع المتطلبات التماثلية الضرورية للمسالة . نبين الان باختصار معالجات المجال البلوري و المجال الليكاندي ونعلق على علاقتهمـــا بنظرية الاوربتال الجزيئـــي .

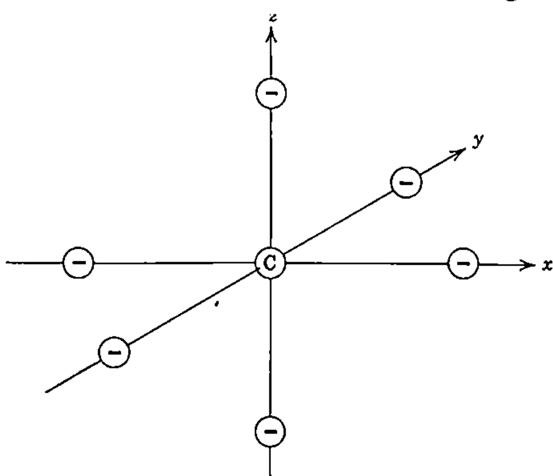
نظرية المجال البلوري :

يعد هذا النموذج للمعقد او الملح المتبلور للايون الفلزي في المركب مثل الهاليـــــد او الاوكسيد من النوع الالكتروستاتيكي . شحنة النقطة (point charge) اومزدوج النقطة القطبـي point dipole . تعامل الليكاندات او مجاورات الايون الفلزي على انها شحنات نقطة عديمة البنية والاوربتالات حيث تهيء المجال الالكتروستاتيكي . ومن ثم يدرس تأثير هـــذا المجال في الكترونـات اوربتالات d للايـون الفلـــزي .

لقد بينت نظرية المجموعة وحدها ان الكترون d الاحادي في الايون الذي يمثل مركز ثماني السطوح قد يكون في احدى حالتين : في الاولى . يأخذ كلتا الدالتين الموجيتين او الاتحاد الخطي لكلتيهما . حيث تهيئان معاً القاعدة لتمثيل E_g في مجموعة O_h.وفي الحالة الثانية قد يأخذ احدى الدوال الموجية الثلاث اوالاتحاد الخطي لها . اذ يهيىء هـــذا التجمع من الدوال الثلاث القاعدة لتمثيل T_{2g} في مجموعة O_h . اذا اشرنا الى جدول خاصية مجموعة O_h لاحظنا ان الدوال الموجية $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} تكون القاعـــدة لتمثيل E_g . لذلك قد تؤخذ هذه الدوال على انها الاوربتالات التي يشغلها الكترون e_g . بصورة متشابهة . قد يفترض ان الكترون t_{2g} يشغل احد الاوربتالات d_{yz}, d_{xz} . d_{xy} لان هذه الاوربتالات تكون القاعدة لتمثيل T_{2g} في المجموعة .نبين الان كيفية تعيين طاقات الالكترونات في هذه الاوربتالات حسب النموذج الالكتروستاتيكـــي لنظرية المجال البلوري .

يفترض ان لكل واحد من الليكاندات الستة ايونا سالبا مثل $F^-, Cl^-, O^{2-}, \ldots$ ، او جزيئة ثنائية القطب مثل $N^{\delta-}H_3^{\delta+}, O^{\delta-}H_2^{\delta+}, \ldots$ ، تكون نهايته السالبة قريبة من الايون الموجب .وفي كلتا الحالتين ، يمكن النظر الى محيط الايون الموجب كما هو مبين في الشكل 9.6 بالنسبة للتجمع المعين من المحاور الديكارتية .وقبل دراسة كيفية حساب القيمة الحقيقية للفرق بالطاقة بين حالتي e_g ، t_{2g} لالكترون d ، اعتمادا على النموذج الالكتروستاتيكي ، نأخذ اولا السؤال الوصفي البسيط : اية حالة ، e_g او t_{2g} تكون اكثر استقراراً ؟

تدل نظرية المجموعة ان لكل من اوربتالي e_g الطاقة نفسها وان لاوربتالات t_{2g} الثلاثة الطاقة نفسها ايضاً .لذلك نحتاج الى مقارنة احد اوربتالات e_g بأي من اوربتالات t_{2g} للحصول على الجواب . لنختر الاوربتالين $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} لهذه المقارنة . يبين الشكل 9.7 اشكال هذه الاوربتالات ، ويحاول الرسم ان يبين الجزء الاكبر ، مثل 90 من الكثافة الالكترونية للسطوح المغلقة . ولما كانت للالكترون شحنة سالبة وكان الليكاند سالبا او يظهر هكذا للالكترون ، اتضح انه بسبب قوى التنافر الالكتروستاتيكية يكون الالكترون اكثر استقراراً في اوربتال d_{xy} مما في اوربتال $d_{x^2-y^2}$ ويكون تداخل الشحنة الالكترونية مع شحنات الليكاندات الواقعة على طول المحور z هو نفسه في كل حالة ، لكن من الثابت ان الشحنة الالكترونية تكون مركزة اكثر في منطقة الليكاندات السالبة الاخرى في اوربتال $d_{x^2-y^2}$ مما هي عليه في اوربتال d_{xy} . وهكذا ، يصبح معروفا وصفيا ، بقدر ما يعد النموذج الالكتروستاتيكي تمثيلاً صادقاً للوضعية الصحيحة ان اوربتالات e_g اعلى طاقة من اوربتالات t_{2g}



شكل 9.6 المحيط الالكتروستاتيكي للايون الموجب ، C ، محاطاً بشكل ثماني السطوح من قبل الايونات السالبة او المزدوجات القطبية :

من السهولة ان نلاحظ صحة نتيجة نظرية المجموعة في وجـوب أخذ جميـع الاوربتالات d_{xy}, d_{xz}, and d_{yz} الطاقة نفسها ، يتشابه كل من هذه الاوربتالات بالشكل مع الاثنين الاخرين ويختلف في المستوي الذي تقع فيه اعلى قيمة له .وليس واضحـاً كون اوربتالات $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} لهما الطاقة نفسها ، ومن السهولة الحصول على هـــذا التساوي باستخدام التعليل الاتي : يعرف من الميكانيك الموجي انه يمكن ايجاد خمسة حلول خطية مستقلة للمعادلة الموجية للقيمة نفسها من عدد الكم $n\ (\geq 3)$ وللقيمة $l = 2$.وعلى اية حال ، يمكن كتابة عدد لانهائي من الحلول بصورة مبدئية ومن ثـــم اختيار اية خمسة اتحادات خطية مستقلة نرغب فيها (انظر : الفقرة 5. 1) .وبحسب ذلك ، لنأخذ بنظر الاعتبار الـدوال الستة الاتيـة للجزء الزاوي من اوربتالات nd :

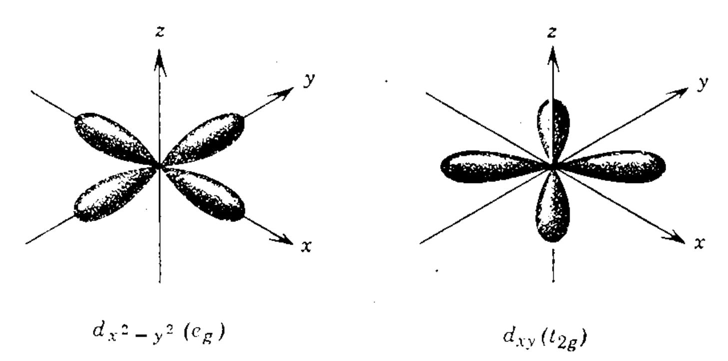
$$\begin{aligned} &\psi'_1 \approx xy \quad \psi'_4 \approx x^2 - y^2 \\ &\psi'_2 \approx yz \quad \psi'_5 \approx z^2 - y^2 \\ &\psi'_3 \approx xz \quad \psi'_6 \approx z^2 - x^2 \end{aligned}$$

من بين هذه الدوال الست يختار عادة التجمع الاتي من الاوربتالات الخمسة

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \psi'_1 \approx xy \\ \psi_2 &= \psi'_2 \approx yz \\ \psi_3 &= \psi'_3 \approx xz \\ \psi_4 &= \psi'_4 \approx x^2 - y^2 \\ \psi_5 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi'_5 + \psi'_6) \approx 2z^2 - x^2 - y^2 \approx z^2 \end{aligned}$$

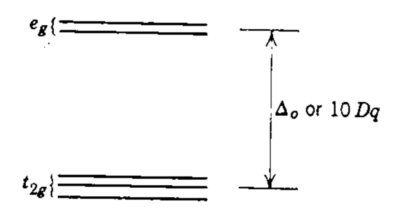
وهكذا ،يلاحظ ان اوربتال d_{z^2} يمكن ان يعد اتحادا خطياً قياسياً للاوربتالين $d_{z^2-y^2}$ ، $d_{z^2-x^2}$. ومن الواضح الان ان الاوربتالات $d_{z^2-y^2}$, $d_{x^2-y^2}$ و $d_{z^2-x^2}$ جميعها ذات طاقات متساوية في مجال ثماني السطوح ، وكما هو مبين في الفقرة 94

فان لاي اتحاد خطي لدالتين موجيتين منحلتين الطاقةنفسها مثل مكوناته . وهكذا ، يمكن ان نلاحظ بالتعليل الهندسي ان الاوربتالين $d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} يكونان منحلين في مجال ثماني السطوح ، بالرغم من حقيقة انهما قـد لايظهران متكافئيـــن .



شكل 9.7 مخطط يبين اوربتالات $d_{x^2-y^2}$ و d_{xy} الممثلين لاوربتالات e_g ، t_{2g} ، نسبة الى المحاور الاحداثيــة .

واعتماداً على الشرح السابق ، يمكن رسم مخطط مستوى طاقة بسيط . والشكل 9.8 يبين الطاقات النسبية لاوربتالات e_g و t_{2g} . ومن المعروف ان مستويات e_g اعلى طاقة من مستويات t_{2g} . وقد اشرنا الى سعة الاختلاف بالرمز Δ_0 او $10Dq$ ، وهي الرموز المستخدمة بصورة شائعة في المصادر .



شكـــل 9.8 انفصام اوربتالات d في المجال البلوري لثماني السطوح .

يمكن الان ان نأخذ بنظر الاعتبار ما اذا كان ممكناً حساب قيمة Δ_0 باستخدام النموذج الالكتروستاتيكي . لعمل ذلك نأخذ ليكاندات سالبة كشحنات نقطة وليكاندات ثنائية القطب كمزدوجات نقطة قطبية . وللاخير يجب ايضاً ان نعين القيمة المؤثرة لعزم المزدوج القطبي المساوي للعزم البارامغناطيسي زائداً العزم المستحدث من الشحنـــــة الموجبة للايون الفلزي . واخيراً ، نحتاج الى بعض المعلومات عن مسافة فلز – ليكانـــد والدالة الموجية نصف القطرية المناسبة لالكترون d . ومن ثم يصبح بالامكان اجـــراء حساب المسافة الفاصلة بين e_g-t_{2g} ، وقد اجريت مثل هذه الحسابات في عدد من الحالات . ولليكاندات ثنائية القطب ، من الضروري افتراض قيم غير حقيقية لعزوم المزدوج القطبي الفعالة للحصول على القيم الصحيحة من Δ_0 . ولليكاندات الايونية ، يعطي

النموذج نتائج ذات ترتيب صحيح بالنسبة للسعة لكنها ليست أفضل من ذلك .وعلى اية حال . من المعروف ان هذا النموذج الالكتروستاتيكي النقي بسيط جداً ولا يمكن ان يعــد صحيحــاً . لانــه تعيــن في جميع الحالات قيمــة Δ_0 من التداخـــلات غيـــر التداخلات الالكتروستاتيكية النقية .

ومن المفضل ان تعد Δ_0 حداً ظاهريا يجب ايجاده بالتجربة بدلا من حسابه من القواعد الاولية باستخدام نموذج المجال البلوري .

ينبغي ان تلاحظ ناحية اخرى من انفصام اوربتالات d احادية الالكترون في مجال ثماني السطوح . لنفترض اننا اخذنا تجربة *Gedanken* الآتية . نحيط الــذرة او الايون بغلاف كروي مركز ذي شحنة سالبة موزعة بصورة منتظمة . ويكون عــدد وحدات الشحنة الكلية $6q$. يمتلك التجمع من الكترونات d العشرة في هذا الايون الطاقة E_S التي تكون اعلى من الطاقة E^0 في الايون الحر بسبب قوى التنافر بيــن الالـكترونات والغلاف الخارجي للشحنة السالبة . ولما كان توزيع الشحنة كروياً . كانـــت لالكترونات d جميعاً الطاقة نفسها . لنفترض الان اعادة توزيع الشحنة الكلية على هذا الغلاف الكروي . انها تتحرك على سطح الكرة وحده . بحيث يمكن وضع ست شحنات نقطة كل منها ذات سعة عدد q من الوحدات على القمم الست لثماني السطوح .

لايتمكن هذا التوزيع الجديد من تغيير طاقة ترتيب d^n بشكل كلي . ومع ذلك نعرف الان ان هناك ستة الكترونات في اوربتالات t_{2g} واربعة في اوربتالات e_g وان هذه الاوربتالات تختلف بطاقة مقدارها Δ_0 . وتوضح هذه العلاقات في الشكل 9.9 . ولكي تكون الطاقة الكلية لترتيب d^{10} في مجال ثماني السطوح هي نفسها في المجال الكروي . يجب ان تصح المعادلات الآتية :

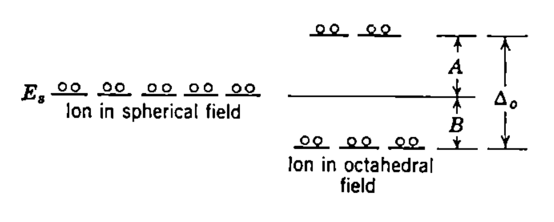
$$6(E_S - B) + 4(E_S + A) = 10E_S$$
$$A + B = \Delta_0$$

وبالحل ، نحصل على :

$$3B = 2A$$

لذلك

$$A = \tfrac{2}{5}\Delta_0$$
$$B = \tfrac{3}{5}\Delta_0$$



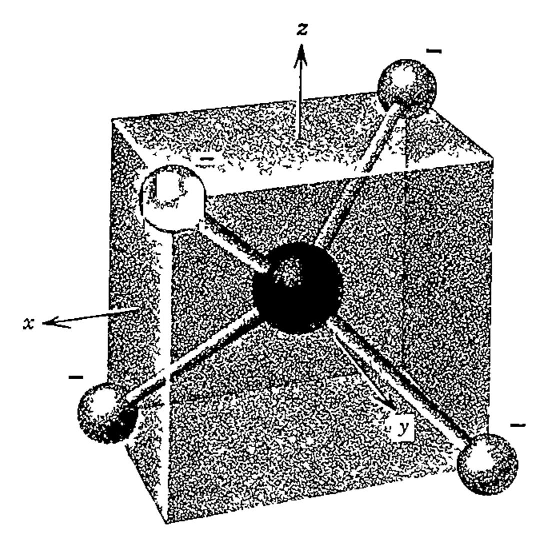
شكـــل 9.9 مخطط للطاقة يبين كيفية تأثير طاقات الالكترونات في ترتيب d^{10} بالمجالات الالكتروستاتيكيـــة الكروية وثمانية السطوح .

ينبغي ان نلاحظ ان الانفصام ، Δ_0 ، يكون عادة برتبة 3–1 الكترون فولت ، على حين يكون ارتفاع التجمع من اوربتالات d كلها برتبة 40–20 الكترون فولت . وهكذا ، يجب التذكر دائما ان نظريتي المجال البلوري والمجال الليكاندي تركزان الاهتمام على ناحية واحدة صغيرة نسبياً من الطاقة الكلية لتكوين المعقد .

يمكن اشتقاق نموذج الانفصام لالكترون d في المجال الالكتروستاتيكي لأربعة ايونات سالبة او اربعة مزدوجات قطبية مرتبة حوله على شكل رباعي السطوح بتعليل متشابه لما هو مبين في اعلاه . تدل نظرية المجموعة ان حالة الانحلال خماسي المرة لالكترون d في الايون الحر تنفصم الى حالتين ، احداهما انحلال ثنائي المرة ، E ، والآخر انحلال ثلاثي المرة ، T_2 . وبالاشارة الى جدول الخاصية لمجموعة T_d يتضح ان الحالة الاولى تتكون من اوربتالين d_{z^2} و $d_{x^2-y^2}$ اوالاتحاد الخطي المبين في اعلاه ، وتتكون حالة T_2 من ثلاثة اوربتالات d_{xy}, d_{xz}, and d_{yz} او الاتحاد الخطي لها .

ولايجاد الطاقات النسبية لاوربتالات e و t_2 ، لنضع معقداً رباعي السطوح في تجمع من المحاور الاحداثية ، كما هو مبين في الشكل 9.10 . مرة اخرى ، يمكن اجراء مقارنة بين أحد اوربتالات e وواحد من اوربتالات t_2 ، ومن المحتمل ان افضل اختيار لملاحظة الطاقات الالكتروستاتيكية النسبية هو ، مرة اخرى الزوج من الاوربتالين d_{xy} و $d_{x^2-y^2}$. يكون الاختلاف هنا اقل كثيراً مما هو عليه في حالة ثماني السطوح ، لكنه يمكن ان يلاحظ وصفياً ان الالكترون في اوربتال d_{xy} يمتلك طاقة جهد اعلى من الالكترون في اوربتال $d_{x^2-y^2}$. اذا اشرنا الى الفرق بالطاقة بيـــن اوربتالات e و t_2 بالرمز Δ_t ، امكن استعمال مناقشة مشابهة تماماً للمناقشة المستعملة

في حالة ثماني السطوح اذ تبين ان طاقات اوربتالات t_2 و e نسبة الى طاقاتها في الغلاف الكروي للشحنة الكلية نفسها يكون كما هو مبين في الشكــل 9 2



شكــل 9 10 المحيط الالكتروستاتيكي للايون الموجب المحاط بترتيب رباعي السطوح من الايونات السالــــة او المردوحات القطبية

من المفيد ملاحظة انه عند كتابة العلاقات التفصيلية لكل من Δ_0 و Δ_t حسب تقريب المجال البلوري الالكتروستاتيكي النقي يتضح ان هاتين الكميتين للشحنات المتساوية ومسافات فلز – ليكاند المتساوية تكون في حدود النسبة

$$\Delta_t/\Delta_0 = \frac{4}{9}$$

وحتى لوكانت القيم المطلقة المحسوبة حسب هذا النموذج ،كما لوحظ سابقاً – غير صحيحة كلياً ، لاصبحت النسبة في توافق تقريبي مع التجربة

نظرية المجال الليكاندي :

تعد هذه النظرية تطويراً لنظرية المجال البلوري حيث حذفت فرضية كون الغلاف المملوء جزئياً بالالكترونات يتألف من اوربتالات d النقية . وعوضاً عن ذلك ، افترض وجود التداخل بين اوربتالات d للفلز واربتالات ذرات الليكاند

هناك اثباتات مختلفة تشير الى انه حتى في المعقدات حيث يتوقع ان يكون الارتباط ايونياً كما في معقدات سداسي الفلورمثل CoF_6^{3-} والايونات المائية مثل $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. يحدث التداخل بين اوربتالات الفلز والليكاند ، الى درجة بسيطة لكنها مهمة . وهكذا ،

توجد اثباتات مباشرة من دراسات ESR و NMR هي ان للكثافة البرمية لالكترونات d قيمة محدودة عند النوى في جزيئات الليكاند . ويحدث في الحقيقة عدم تمركز الالكترون في اوربتالات الليكاند . وتبين الحسابات العددية من هذه القيم ان الوقت الذي يقضيه الكترون d في اوربتالات ذرة الليكاند في النوعيات مثل $IrCl_6^{2-}$ (في MnF_2)و MnF_6^{4-} يقرب من النسبة 5-2 ٪ لكل ذرة ليكاند يستنتج من ذلك ان لأوربتالات d نسبة 10 ± 80 ٪ من خاصية d و 30-10 ٪ من خاصية اوربتال الليكاند .

وتتفق مع هذه الملاحظات حقيقة ان طاقات التنافر مابين الالكترونات في المعقدات . التي تكون مسؤولة عن الفرق بالطاقة بين الحدود المختلفة لترتيب d^n ، انما هي بنسبة 70 ٪ من قيمتها في الايونات الحرة .

وتظهر نتيجتان عمليتان من معرفة وجود التداخل بين اوربتالات الفلز والليكاند : اولاهما ، استبعاد اي امل في اجراء حسابات تسبق انفصام الاوربتالات حسب النموذج الالكتروستاتيكي باستخدام دوال d الموجية النقية . وتبقى العلاقات الالكتروستاتيكية لطاقات اوربتالات d صحيحة في شكلها العام . لكن حدود المجال البلوري وشحنة او المزدوج القطبي لليكاند والمسافة بين الفلز والليكاند والجزء نصف القطري من الدوال الموجية لاوربتالات d تفقد الآن اهميتها الفيزيائية الكلية ويجب ان تعد دوال معدلة الحدود .

والثانية تبدو في بناء مخططات مستوى الطاقة لترتيب d^n حيث يجب ترك المسافات الفاصلة بين الحدود المختلفة للايون الحر دوال لتعديل حدود التنافر مابين الالكترونات . بدلا من وضعها بشكل قيم الايون الحر . وتفسر مخططات مستوى الطاقة العملية . كالمخططات المبينة في الشكل 9.5 . بجعل المسافات الفاصلة لحد الايون الحر مساوية 75 ٪ من المسافات الملاحظة طيفياً للايونات الحرة الغازية .

مقارنة مع نظرية الاوربتال الجزيئي :

يبين البحث في الشكلين (8.13) و (8.15) لمخططات مستوى طاقة الاوربتال الجزيئي لمعقدات ثماني ورباعي السطوح ، على التوالي . ان نظرية المجال البلوري او المجال الليكاندي مناسبة لمعالجة بنية المعقد الالكترونية ومناسبة للصورة الكاملة التي تعطيها معالجة الاوربتال الجزيئي . وتهيىء اوربتالات d للايون الفلزي الاسهام الكبير في اوربتالات e_g و t_{2g} (ثماني السطوح أو e و t_2 (رباعي السطوح) الواقعة في مراكز

النسخة العربية التي بين ايدينا تنقصها الصفحات
من 321 الى 336
لذلك استعضنا عنها بادخال الصفحات المقابلة
من الاصل الانجليزي

Comparison with Molecular Orbital Theory

Inspection of Figures 8.14 and 8.11, the MO energy level diagrams for octahedral and tetrahedral complexes, respectively, shows how the crystal field or ligand field treatment of the electronic structure of a complex fits into the complete picture which an MO treatment provides. The d orbitals of the metal ion provide the major contribution to the e_g and t_{2g} (octahedral) or e and t_2 (tetrahedral) orbitals lying in the center of the diagrams. Moreover, all MOs lower in energy than these are filled with electrons that originate in ligand orbitals, and indeed the MOs in which these "ligand" electrons now reside are made up mainly of the original ligand orbitals. The e and t_2 orbitals contain the electrons that were originally in the pure d orbitals of the uncomplexed metal ion.

The crystal and ligand field theories were developed to deal with only those properties of the complexes that are derived directly from the set of electrons originally occupying the d orbitals of the metal ion. Since these orbitals are the principal parents of the e and t_2 MOs of the complex it is not unreasonable to treat the latter as though they were nothing more than split (crystal field theory) or split and somewhat diluted (ligand field theory) metal d orbitals. It is clear, however, that such a view can be only an approximation—indeed, a fairly ruthless one. Yet, with judicious empirical choice of one or more

disposable parameters (the splitting energy, at least, and perhaps also the interelectronic repulsion energy and the spin-orbit coupling constant) the approximation has great practical utility for certain purposes. Specifically, it is rather good for fitting electronic spectra when only "*d-d*" transitions are involved and for interpreting magnetic behavior when the unpaired electrons occupy only "*d*" orbitals. The crystal and ligand field theories are, however, formalisms and cannot ever give complete and literal descriptions of the entire electronic structures of complexes.

9.6 SELECTION RULES AND POLARIZATIONS

In Section 5.3 the general symmetry restrictions on transitions occurring by dipolar interaction with electromagnetic radiation were discussed. Here they will be invoked with particular reference to electronic transitions on metal ions in ligand fields.

Centrosymmetric Complexes, Vibronic Coupling

In a complex that possesses a center of symmetry, all states arising from a d^n configuration have the g character inherent in the d orbitals. Since the dipole moment vectors belong to odd representations, all of the integrals such as $\int \psi_g' x \psi_g \, d\tau$ are identically zero because the direct product of two g functions can never span any u representations. On this basis alone, we would predict that transitions between the various states arising from d^n configurations in octahedral environments would have zero absorption intensity. In fact, these transitions do take place but the absorption bands are only $\sim 10^{-3}$ times the intensity expected for symmetry allowed electronic transitions. Thus the prediction we have made is substantially correct, but at the same time there is obviously some intensity giving mechanism that has been overlooked.

It is generally accepted, following Van Vleck, that this mechanism is one called vibronic coupling—that is, a coupling of *vib*rational and elect*ronic* wave functions. In a qualitative sense we may say that some of the vibrations of the complex distort the octahedron in such a way that the center of symmetry is destroyed as the vibration takes place. The states of the d^n configuration then no longer retain rigorously their g character, and the transitions become "slightly allowed." Figure 9.11 shows the approximate nature of several of the modes of vibration of an octahedron which do destroy the symmetry center.

This phenomenon of vibronic coupling can be treated very effectively by using group theoretical methods. As will be shown in Chapter 10, the vibrational wave function of a molecule can be written as the product of wave functions for individual modes of vibration called *normal modes,* of which there will be $3n - 6$ for a nonlinear, n-atomic molecule. That is, we can

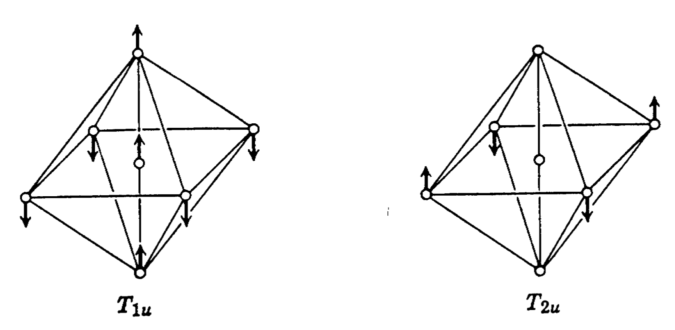


Figure 9.11 Two of the normal vibrations of an octahedral AB_6 molecule in which the displacements of the atoms destroy the center of symmetry. Another type of T_{1u} vibration, not shown here, has the same property.

express the complete vibrational wave function, ψ_v, as a product of $3n - 6$ functions each pertaining to one of the normal modes, namely,

$$\psi_v = \prod_{i=1}^{3n-6} \psi_i$$

It is further shown in Chapter 10 that, when each of the normal modes is in its ground state, each of the ψ_i is totally symmetric and hence ψ_v is totally symmetric. If one of the normal modes is excited by one quantum number, the corresponding ψ_i may then belong to one of the irreducible representations other than the totally symmetric one, say Γ_i, and thus the entire vibrational wave function ψ_v will belong to the representation Γ_i. Simple methods for finding the representations to which the first excited states of the normal modes belong are explained in Chapter 10. In this section we will quote without proof results obtained by these methods.

To a first approximation, and usually a rather good one, the complete wave function Ψ for a molecule can be written as a product of an electronic wave function ψ_e, a vibrational wave function ψ_v, and a rotational wave function ψ_r:

$$\Psi = \psi_e \psi_v \psi_r$$

It is then assumed that none of these factors of the complete wave function are interdependent, so that instead of having to solve one large wave equation

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi$$

it is possible to solve three simpler ones:

$$\mathcal{H}\psi_e = E_e\psi_e$$

$$\mathcal{H}\psi_v = E_v\psi_v$$

$$\mathcal{H}\psi_r = E_r\psi_r$$

and write the total energy as a simple sum of the electronic, vibrational, and rotational energies, namely,

$$E = E_e + E_v + E_r$$

This is, of course, only an approximation. Although it works well for many purposes, one of its limitations is that it cannot explain the low but nonzero intensity of the transitions between states of d^n configurations in centrosymmetric environments as we have shown above.

The way out of the difficulty is to drop the assumption that ψ_e and ψ_v are entirely independent, though retaining the approximation that ψ_r can be treated as independent of these other two. Thus it is not the values of integrals like

$$\int \psi_e' x \psi_e \, d\tau$$

which we must consider, but rather the values of the integrals

$$\int (\psi_e' \psi_v') x (\psi_e \psi_v) \, d\tau$$

It is easy to show by symmetry arguments that the latter do not in general vanish. First, we note that, if we assume that in the lower state, $\psi_e \psi_v$, the molecule is in its vibrational ground state, ψ_v is totally symmetric and we can ignore it. Our problem then is to decide whether there are any vibrational wave functions belonging to representations such that, although the direct product representation of $\psi_e' x \psi_e$ does not contain the totally symmetric representation, the direct product representation of $\psi_e' \psi_v' x \psi_e$ does. Whenever this is so the transition will be vibronically allowed. According to the results of Section 5.2, the integral will be nonzero if there is any normal mode of vibration whose first excited state, ψ_v', belongs to one of the representations spanned by $\psi_e' x \psi_e$.

In order to show how this is done let us take a simple example. For the ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, the ground state ψ_e transforms as ${}^1A_{1g}$. There are two excited states with the same spin ($S = 0$), which belong to the representations T_{1g} and T_{2g}. In the group O_h the coordinates x, y, z jointly form a basis for the T_{1u} representation. Thus, for the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ transition the direct product representation of $\psi_e'(x, y, z)\psi_e$ is given by

$$\begin{aligned} \Gamma[\psi_e'(x, y, z)\psi_e] &= T_{1g} \times T_{1u} \times A_{1g} \\ &= T_{1g} \times T_{1u} \end{aligned}$$

This can be reduced to

$$A_{1u} + E_u + T_{1u} + T_{2u}$$

Thus, if there are any normal vibrations whose first excited states belong to any of these representations, there will be nonvanishing intensity integrals. By the methods of Chapter 10 it is easily found that the symmetries of the normal modes of an octahedral AB_6 molecule are

$$A_{1g},\ E_g,\ 2T_{1u},\ T_{2g},\ T_{2u}$$

Thus, while the pure electronic transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ is not allowed, all the transitions in which there is simultaneous excitation of a vibration of T_{1u} or T_{2u} symmetry are allowed.

Similarly, for an ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ transition, we find

$$\begin{aligned} \Gamma[\psi_e'(x, y, z)\psi_e] &= T_{2g} \times T_{1u} \times A_{1g} \\ &= T_{2g} \times T_{1u} \\ &= A_{2u} + E_u + T_{1u} + T_{2u} \end{aligned}$$

Thus the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ transition can also occur so long as there is simultaneous excitation of a T_{1u} or T_{2u} vibration.

Vibronic Polarization

For an octahedral complex we see that the direction of vibration of the electric vector of the light makes no difference, for the directions x, y, and z are equivalent in the sense that they are interchangeable by the symmetry operations of the molecule. However, in less symmetrical complexes in which x, y, and z do not all belong to the same representation, we encounter the phenomenon of *polarization*.

Let us suppose that we place a polarizing prism between the light source and the sample. If the sample is a single crystal in which all of the molecules have the same orientation relative to the crystallographic axes, we can so orient the crystal that the direction of the electric vector of the light will correspond to the x, y, or z direction in a coordinate system for the molecule. It is then possible that some transition may occur for only one or two of these orientations but not for all three.

As an example, let us consider a trans-substituted octahedral complex such as *trans*-dichlorobisethylenediaminecobalt(III), which is pictured in Figure 9.12 with a set of coordinate axes. Although the symmetry is no longer cubic, there is still a center of inversion so that *d-d* transitions can have nonzero intensity only if there is vibronic coupling. Since it is only vibrations in the part of the molecule including and immediately surrounding the cobalt ion which would be expected to have any appreciable interaction with the electronic wave functions of the metal ion, we shall restrict attention to the normal vibrations of a *trans*-$[CoCl_2N_4]$ group, which has local symmetry D_{4h}. The

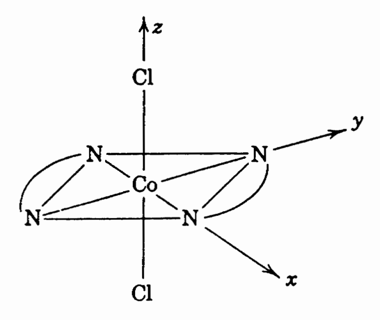


Figure 9.12 A sketch of the *trans*-dichlorobisethylenediaminecobalt(III) ion showing a set of reference axes.

methods of Chapter 10 will tell us that for such a group the first excited states of the normal modes have the following symmetries:

$$2A_{1g},\ B_{1g},\ B_{2g},\ E_g,\ 2A_{2u},\ B_{1u},\ 3E_u$$

For the *trans*-dichloro complex the ground state will be a ${}^1A_{1g}$ state, as in a strictly octahedral complex, but the excited singlet states ${}^1T_{1g}$ and ${}^1T_{2g}$ will be split as follows (cf. the correlation table, Appendix IIB):

$$T_{1g} : A_{2g} + E_g$$

$$T_{2g} : B_{2g} + E_g$$

Thus the possible transitions from the ground state to excited states will be of the following types so far as the symmetry of the electronic states is concerned:

1. $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$
2. $A_{1g} \rightarrow B_{2g}$
3. $A_{1g} \rightarrow E_g$

For these transitions we obtain the following results for the representations of the purely electronic dipole integrals:

	$A_{1g} \rightarrow A_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow B_{2g}$	$A_{1g} \rightarrow E_g$
$\int \psi_e' z \psi_e \, d\tau$	A_{1u}	B_{1u}	E_u
$\int \psi_e'(x, y) \psi_e \, d\tau$	E_u	E_u	$A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u}$

Comparing these results with the list of the symmetries of the first excited states of the normal vibrations, we can immediately write the following predictions for the polarizations of the transitions:

Transition	Polarization with Vibronic Coupling	
	z	(x, y)
$A_{1g} \to A_{2g}$	Forbidden	Allowed
$A_{1g} \to B_{2g}$	Allowed	Allowed
$A_{1g} \to E_g$	Allowed	Allowed

These results have actually been used to analyze experimental data. Figure 9.13 shows the experimental observations of Yamada et al.* on *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$. It can be seen that there are three regions of absorption. From ~27,000 to ~40,000 cm^{-1} the absorption exhibits no significant polarization. At ~22,000 cm^{-1} there is a strongly polarized band that is absent for light parallel to z but present for light perpendicular to z, while at ~16,000 cm^{-1} there is a band that shows some difference in intensity for the two directions of polarization but is clearly present in both. The results of the above analysis permit a simple interpretation of these observations.

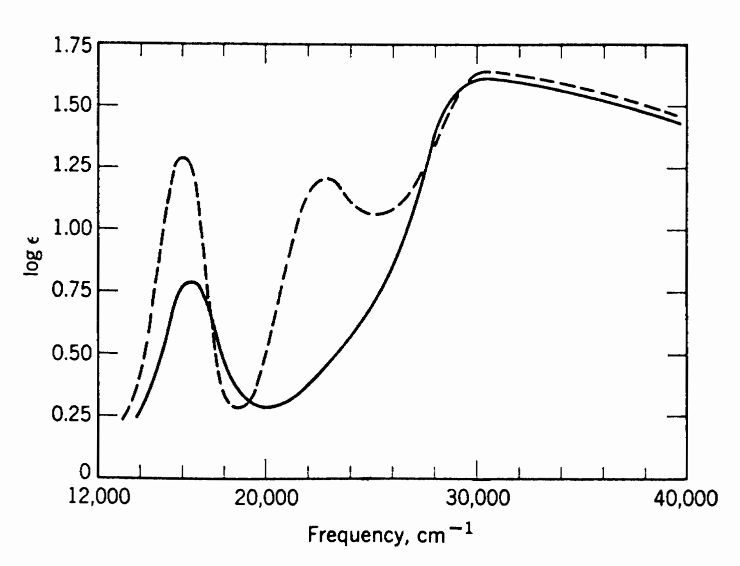


Figure 9.13 Dichroism of *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ after the results of Yamada et al. on *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$. The full line shows the spectrum with light polarized parallel (or nearly parallel) to the Cl—Co—Cl axis, and the dashed line shows the spectrum with light polarized perpendicular to the Cl—Co—Cl axis.

* S. Yamada et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **25**, 127 (1952); **28**, 222 (1955).

The bands at ~16,000 and ~22,000 cm^{-1} are assigned, respectively, to transitions to the E_g and A_{2g} components of the T_{1g} state existing in O_h symmetry, since an $A_{1g} \rightarrow E_g$ transition is vibronically allowed for both directions, but an $A_{1g} \rightarrow A_{2g}$ transition is vibronically forbidden for z polarization. The broad absorption above ~27,000 cm^{-1} may be assigned to the unresolved transitions from the A_{1g} ground state to the E_g and B_{2g} states coming from the T_{2g} state for O_h symmetry. An interpretation along these lines was first given by Ballhausen and Moffitt,* who also showed that independent calculations and experimental evidence would lead to the expectation that the order of the excited levels should be as postulated in order to explain the polarization data.

Noncentrosymmetric Complexes

When the complex lacks a center of symmetry even in its equilibrium configuration, the "d-d" transitions become allowed as simple changes in the electronic wave functions. The breadth of the absorption bands shows that the electronic transitions are still accompanied by vibrational changes, but these vibrational changes are not in themselves essential to the occurrence of the transition. It is believed that the way in which the noncentrosymmetric ligand field alters the d wave function so that the states of the "d^n" configuration no longer have rigorous g character is by making possible the mixing of d and p orbitals. We have already shown on page 211 that in a tetrahedral field the p orbitals and the d_{xy}, d_{xz}, and d_{yz} orbitals belong to the same (T_2) representation, and that to some finite degree each of the two sets of T_2 orbitals which will be found among the orbitals arising from the valence shell atomic orbitals of a transition metal atom must have both p and d character. Then, if two different electronic states of the "d^n" configuration of a metal ion contain different amounts of p character, a transition from one to the other will be to a certain extent a $d \rightarrow p$ or $p \rightarrow d$ transition, which is highly allowed even in the free atom since the d orbitals are even to inversion and the p orbitals odd. The exact extent to which this mixing occurs and the resulting intensity of the transition must, of course, be computed using explicit wave functions, but symmetry considerations alone can tell us whether it is possible for a particular transition to acquire any intensity at all in this way.

As a first illustration let us consider the optical transitions in a tetrahedral complex of Co(II). The ground state belongs to the A_2 representation of the tetrahedral point group T_d, and there are two excited states of T_1 symmetry and one of T_2 symmetry. The character table for T_d tells us that the coordinates x, y, and z form a basis for the T_2 representation. For the $A_2 \rightarrow T_1$ transitions we then see that the intensity integral will span the representations in the direct product of $A_2 \times T_1 \times T_2$, and this reduces as follows:

$$A_2 \times T_1 \times T_2 = A_1 + E + T_1 + T_2$$

* C. J. Ballhausen and W. Moffitt, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 178 (1956).

Since the A_1 representation is present, it follows that these transitions are allowed by the symmetry of the purely electronic wave functions. For the $A_2 \rightarrow T_2$ transition we must consider the direct product $A_2 \times T_2 \times T_2$, which reduces as follows:

$$A_2 \times T_2 \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2$$

We see that the $A_2 \rightarrow T_2$ transition is not allowed by the symmetry of the pure electronic wave functions and that whatever intensity it may have must be attributed to vibronic interaction. In agreement with this prediction, it has been found that the $A_2 \rightarrow T_2$ transition is observed but with an intensity 10 to 100 times smaller than the intensities of the $A_2 \rightarrow T_1$ transitions in the systems [e.g., Co(II) in ZnO] that have been studied.

Polarization of Electronically Allowed Transitions

Just as with vibronically allowed transitions, in symmetry groups in which all Cartesian axes are not equivalent (noncubic groups), it is found that, in general, transitions will be allowed only for certain orientations of the electric vector of the incident light. One class of compounds in which this phenomenon has been studied both theoretically and experimentally consists of trischelate compounds such as tris(acetylacetonato)M(III) and tris(oxalato)M(III) complexes. In these complexes the six ligand atoms form an approximately octahedral array but the true molecular symmetry is only D_3. Since there is no center of symmetry in these molecules, the pure electronic selection rules might be expected to be dominant.

For the tris(oxalato)Cr(III) ion, $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, the electronic states are those into which the states of a complex of O_h symmetry are reduced when the symmetry is reduced to D_3. From the correlation table (Appendix IIB) we see that the correlation of the O_h and D_3 states is as follows:

O_h	D_3	
A_{2g}	A_2	(ground state)
T_{1g}	$A_2 + E$	
T_{2g}	$A_1 + E$	

Thus in D_3 symmetry we want to know the polarizations of the following types of transitions: $A_2 \rightarrow A_1$, $A_2 \rightarrow A_2$, and $A_2 \rightarrow E$. Noting in the character table for D_3 that z belongs to the A_2 representation and (x, y) to the E representation, we obtain the following results for the irreducible representations spanned by the dipole integrals for each of these transitions:

	$A_2 \rightarrow A_1$	$A_2 \rightarrow A_2$	$A_2 \rightarrow E$
$\int \psi_e' z \psi_e \, d\tau$	A_1	A_2	E
$\int \psi_e'(x, y) \psi_e \, d\tau$	E	E	$A_1 + A_2 + E$

Thus the selection rules are

Transition	Polarization of Incident Radiation	
	z	(x, y)
$A_2 \rightarrow A_1$	Allowed	Forbidden
$A_2 \rightarrow A_2$	Forbidden	Forbidden
$A_2 \rightarrow E$	Forbidden	Allowed

It can be seen that these are very powerful selection rules indeed. On the other hand, we might have assumed that the symmetry of the environment of the metal ion could have been adequately approximated by considering only the six coordinated oxygen atoms. In this case, the symmetry would be D_{3d}, in which there is a center of inversion and the transitions would be governed by vibronic selection rules. When these are worked out, it is found that all of the transitions are vibronically permitted. Thus, experimental study of the polarizations should provide clear-cut evidence as to the correct effective symmetry and selection rules. Such a study has been reported* and shows conclusively that the selection rules followed are those given above for pure electronic transitions in D_3 symmetry.

9.7 DOUBLE GROUPS

In Section 9.3 we showed that for an orbital or state wave function having angular momentum quantum number l (or L) the character of the representation for which this forms a basis, under a symmetry operation that consists of rotation by an angle α, is given by

$$\chi(\alpha) = \frac{\sin(l + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \alpha/2} \tag{9.3-2}$$

* T. S. Piper and R. L. Carlin, *J. Chem. Phys.*, **35,** 1809 (1961). These authors also give selection rules and experimental data for the oxalato complexes of the trivalent ions of Ti, V, Mn, Fe, and Co.

We then applied this formula to various types of single-electron wave functions, for example s, p, d, f, g, and to wave functions for various Russell–Saunders terms characterized by integral values of the quantum number L.

There are, however, many cases of interest in which we may want to determine the splitting of a state that is well characterized by its total angular momentum, J. This will in fact be the only thing of importance in the very heavy elements, for example, the rare earth ions, where states of particular L cannot be used since the various free-ion states of different J are already separated by much greater energies than the crystal field splitting energies.

Now $J = L + S$, and for ions with an odd number of electrons S and hence J must be half-integral numbers. For states in which J is an integer, the characters can be obtained by using the above formula with l replaced by J. However, when J is half-integral a difficulty arises. We know that a rotation by 2π is an identity operation and therefore it should be true that

$$\chi(\alpha) = \chi(\alpha + 2\pi)$$

It can easily be seen that this is true when L or J is an integer. However, when J is half-integral we have

$$\begin{aligned}\chi(\alpha + 2\pi) &= \frac{\sin (J + \frac{1}{2})(\alpha + 2\pi)}{\sin (\alpha + 2\pi)/2} = \frac{\sin [(J + \frac{1}{2})\alpha + 2\pi]}{\sin [\alpha/2 + \pi]} \\ &= \frac{\sin (J + \frac{1}{2})\alpha}{-\sin \alpha/2} \\ &= -\chi(\alpha)\end{aligned}$$

Since the characters of a representation must be uniquely defined, we see that those we would obtain by the above procedure when J is half-integral cannot belong to true representations.

A simple device for avoiding this difficulty was proposed by Bethe. We introduce the fiction (mathematically possible but not physically significant) that rotation by 2π be treated as a symmetry operation but not as an identity operation. We must then expand any ordinary rotation group by taking the product of this new operation, which we shall call R, with all of the existing rotations. The new group will therefore contain twice as many operations and more classes and representations (though not twice as many) than the simple rotation group with which we start. This new group is called a *double group.*

In working out the various products $C_n^m R$ and RC_n^m, we first note that two rotations about the same axis commute so that $C_n^m R = RC_n^m$. If $n = 2$ we have RC_2, which is a special case since

$$\chi(\pi) = \chi(3\pi) = 0$$

For rotation by any other angle, namely, $m2\pi/n$, it is not difficult to show that the following equality holds generally:

$$\chi(m2\pi/n + 2\pi) = \chi[(n - m)2\pi/n]$$

In order to evaluate the characters of E and R, that is $\chi(0)$ and $\chi(2\pi)$, we must evaluate the limit of an indeterminate form, for as $\alpha \rightarrow 0$ or $\alpha \rightarrow 2\pi$,

$$\frac{\sin (J + \frac{1}{2})\alpha}{\sin \alpha/2} \rightarrow \frac{0}{0}$$

This may easily be done by using l'Hôpital's rule, and the results are

$$\chi(0) = 2J + 1$$

$$\chi(2\pi) = \begin{cases} 2J + 1 & \text{when } J \text{ is an integer} \\ -(2J + 1) & \text{when } J \text{ is a half-integer} \end{cases}$$

After we have worked out the characters for all of the new operations, $C_n^m R$, of the double group, we will then collect them into classes, using the same rule as for simple groups, namely, that all operations having the same characters are in the same class. Thus in general we shall find the following classes in double rotation groups:

1. E
2. R
3. C_2 and C_2R
4. C_n and $C_n^{n-1}R$
5. C_n^m and $C_n^{n-m}R$

We can then determine the number and dimensions of the irreducible representations by using the familiar rules that there are as many irreducible representations as there are classes and that the sum of the squares of the dimensions of the irreducible representations must equal the group order.

In order to illustrate this procedure let us consider the group D_4 and the corresponding double group D_4'. The 8 operations of D_4 are E, C_4, C_4^3, C_2, $2C_2'$, $2C_2''$. According to the general results given above, the 16 operations of D_4' may be arranged into the following classes:

$$\begin{array}{ccccccc} E & R & C_4 & C_4^3 & C_2 & 2C_2' & 2C_2'' \\ & & C_4^3R & C_4R & C_2R & 2C_2'R & 2C_2''R \end{array}$$

Since there are 7 classes, there must be seven irreducible representations,

and their orders, l_i, must satisfy the equation

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 + l_6^2 + l_7^2 = 16$$

It is easy to convince oneself that the only combination of positive integers satisfying this equation is 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2. Thus there are four one-dimensional and three two-dimensional irreducible representations of the double group D_4'.

Double groups are of greatest importance for transition metal complexes. In Appendix V we give the character tables for the double groups D_4' and O' corresponding to the simple rotation groups D_4 and O. Several features of these tables should be noted. First, there are two systems for labeling the representations. One is an adaptation of the Mulliken system for simple groups, in which we use primed Mulliken symbols. The other is Bethe's original system, in which we use a serially indexed set of Γ_i's. Second, it will be noted that among the representations of the double groups are all the representations of the simple group. Whenever we form a representation using a wave function having an integral value of angular momentum, l, L, S, or J, it will either be one of these representations or it will be reducible to a sum of only these representations. In other words, when the angular momentum quantum number used is integral, we have no need of the double group. However, when the angular momentum quantum number, s, S, or J, is half-integral, we will obtain one of the new representations not occurring in the simple group, or a representation that can be reduced to a sum containing only these new irreducible representations. It will be noted that all of these new representations have an even order, 2, 4, and so on. Thus all wave functions of a system must be at least twofold degenerate. This is a manifestation of Kramer's theorem that in the absence of an external magnetic field the spin degeneracy of a system having an odd number of electrons must always persist even when the low symmetry of the environment lifts all other degeneracies.

The direct products of representations of double groups can be taken in the usual way and reduced to sums of irreducible representations.

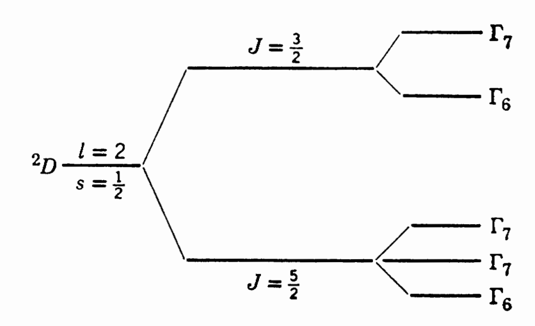
In order to illustrate the utility of double groups let us consider several examples. Suppose that we have an ion with one d electron in a planar complex. Real examples of this case are represented by complexes of Cu(II) and Ag(II) (where we virtually have one positron, but this behaves as one electron except in the signs of the energies). In each case there will be two states with J values $l \pm \frac{1}{2} = 2 \pm \frac{1}{2}$, namely, $J = \frac{3}{2}$ and $J = \frac{5}{2}$. Using 9.3-2, we find that these form bases for the following representations:

D_4'	E	R	$2C_4$	$2C_4R$	$2C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$
$\Gamma_{3/2}$	4	-4	0	0	0	0	0
$\Gamma_{5/2}$	6	-6	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

These can be reduced in the standard way, giving

$$\Gamma_{3/2} = \Gamma_6 + \Gamma_7$$
$$\Gamma_{5/2} = \Gamma_6 + 2\Gamma_7$$

The procedure we have used would be particularly appropriate in the case of Ag(II), where the two J states are already well separated in the free ion because of a very large spin-orbit coupling. An energy level diagram of the following sort could then be drawn:



This illustrates how the two J states would be further split by an environment of D_{4h} symmetry.

If the spin-orbit coupling is relatively small, we might wish to consider first the splitting of the ^2D state by the environment and then the further splitting of the resulting states by spin-orbit coupling. To do this we first use the D_{4h} character table to find that the ^2D state splits into A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, and E_g. These representations in D_{4h} can easily be seen to correspond, respectively, to A_1, B_1, B_2, and E in D_4, and to Γ_1, Γ_3, Γ_4, and Γ_5 in D_4'. This analysis has dealt with the orbital part of the wave function (see Section 9.2, especially 9.2-1). For the spin part, ψ_s in 9.2-1, we find the representation for which the spin angular momentum, $s = \frac{1}{2}$, forms a basis in the double group D_4'. Using the formulas given above, we easily obtain

D_4'	E	R	$2C_4$	$2C_4R$	$2C_2$	$4C_2'$	$4C_2''$
$\Gamma_{1/2}$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0

Thus

$$\Gamma_{1/2} = \Gamma_6$$

Now, to find the representation of a wave function that is a product of two other functions we must obtain the representation of the direct product of the two functions. The characters of this representation are the products of

the characters of the representations of the two functions. Thus, using the character table for D_4', we obtain the results

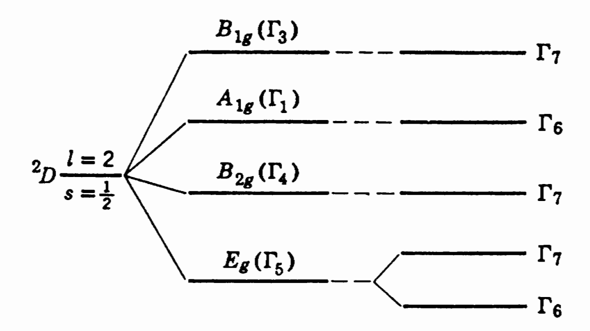
$$\Gamma_1 \times \Gamma_6 = \Gamma_6$$

$$\Gamma_3 \times \Gamma_6 = \Gamma_7$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_6 = \Gamma_7$$

$$\Gamma_5 \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_7$$

Of course the final results are the same as those previously obtained. The manner in which we obtain them is unimportant so far as pure symmetry considerations are concerned. Normally, however, we would choose the first method in a case where we expected the splitting between the free-ion states with $J = \frac{3}{2}$ and $J = \frac{5}{2}$ to be greater than the further splittings caused by the environments, and the second method when we expected the splitting of the Russell–Saunders term, ^2D, by the environment to be much larger than the splittings resulting from spin-orbit coupling. In the latter case our energy level diagram for one electron might look somewhat as follows:



In this example the relative order of the orbitals is somewhat arbitrary. Only by solving an appropriate wave equation could the actual order be determined in a particular case, but the result would have to correspond with this diagram in regard to the types and the number of each type of wave functions obtained.

EXERCISES

9.1 Use the subgroup C_{2v} in the method of descending symmetry to verify the correlation of Figure 9.3.

9.2 Select an appropriate subgroup of T_d and verify Figure 9.4 by the method of descending symmetry.

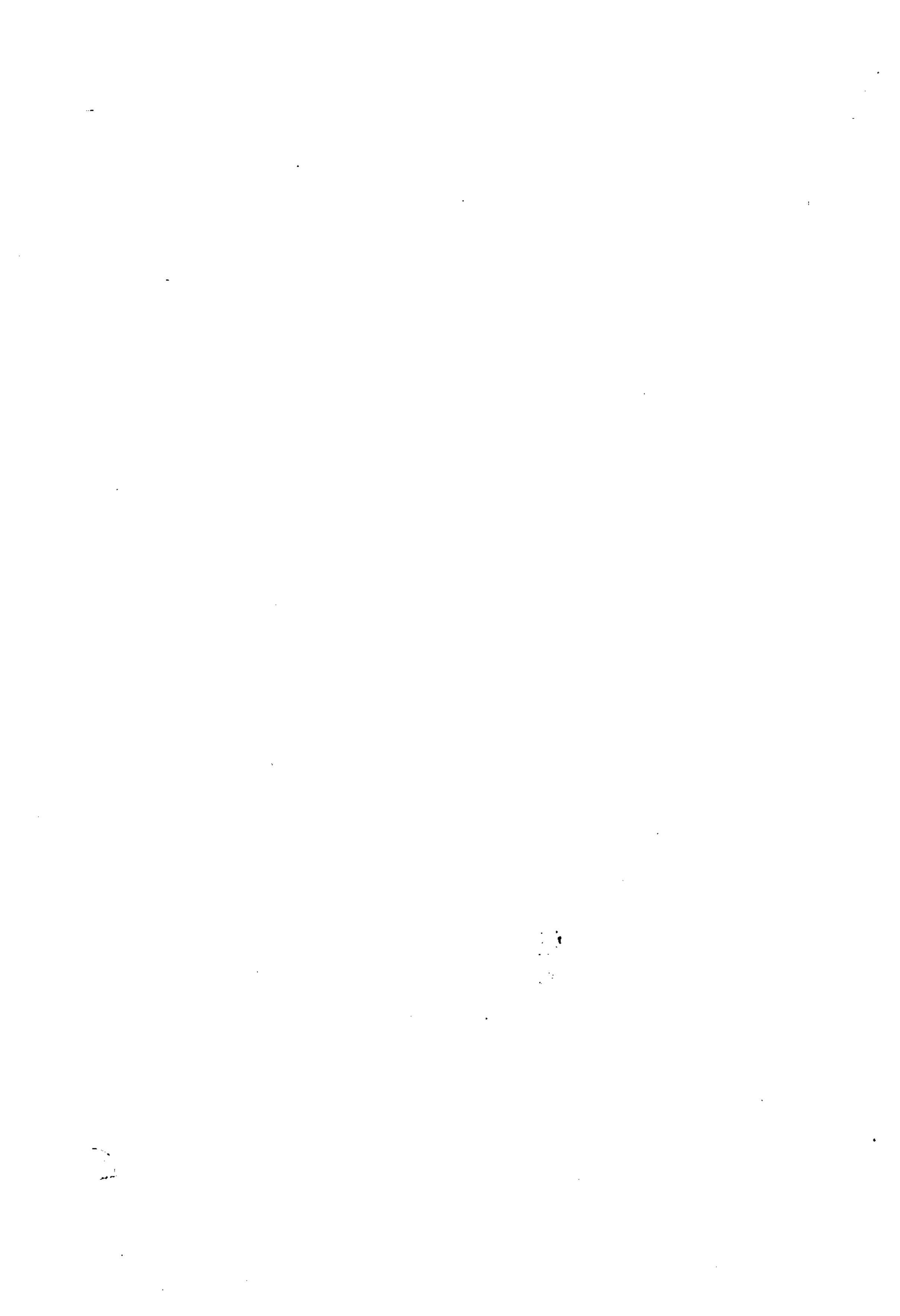
9.3 The selection and polarization rules for magnetic dipole-allowed transitions are given by a set of integrals of the type 5.3-3 in which the transition moment operators have the same symmetry properties as the rotations, R_x, R_y, R_z. The magnetic dipole mechanism is weaker by several orders of magnitude than the electronic dipole one, but in centrosymmetric situations, where *d-d* transitions are not electric dipole allowed, magnetic dipole and vibronic mechanisms both need to be considered to explain the weak bands. Work out the magnetic dipole polarizations for *trans*-$[Coen_2Cl_2]^+$. Are they consistent with the observations or not?

9.4 How will the *d* orbitals split in a trigonal bipyramidal environment? Using a crystal field (pure point charge) model, determine what the relative energies of the orbitals will be.

9.5 If an octahedron is distorted by stretching it along one threefold axis, it becomes a trigonal antiprism with D_{3d} symmetry. The *d* orbital splitting pattern becomes (d_{xz}, d_{yz}) ΔE_1 above d_{z^2}, and d_{z^2} ΔE_2 above $(d_{xy}, d_{x^2-y^2})$. We now choose the *z* axis to coincide with the C_3 and S_6 axes of the trigonal antiprism. Assume that $\Delta E_1 = 3\Delta E_2$ and work out the complete weak-field/strong-field correlation diagram.

9.4 كيف تنفصم اوربتالات d في محيط ثنائي الهرم المثلثي ؟ جد باستخدام نموذج المجال البلوري (شحنة النقطة النقي) الطاقات النسبية للاوربتالات.

9.5 افترض انه في مخطط مستوى الطاقة الذي تم الحصول عليه في التمرين 9.4 تنفصل اوربتالات a' و e' بمسافة اكبر ثلاثة اضعاف من انفصال اوربتالات e' و e'' . جد مخطط العلاقة النسبية للمجال الضعيف الى المجال القوي لحالة ايون d^2 في محيط ثنائي الهرم المثلثي .



الفصل العاشر

التذبذبات الجزيئية — Molecular Vibrations

10.1 ملاحظات تمهيدية :

تمتلك الجزيئة ثلاث طاقات داخلية ، هي ، حسب ترتيب التناقص الاعتيادي لقيمها : الطاقات الالكترونية والتذبذبية والدورانية . وقد تعاملنا في الفصول السابقة مع استخدام الخواص التماثلية لفهم الحالات الالكترونية للانواع المختلفة من الجزيئات. ولاتمتلك حالات الطاقة الدورانية خواصا تماثلية ذات اهمية في العمليات الكيمياوية الاعتيادية ولاتهمنا بصورة مباشرة في هذا الكتاب . لذلك سنعنى بموضوع التذبذبات الجزيئية التي ستطبق عليها مناقشات التماثل تطبيقا مفيدا .

تعاني كل جزيئة ، عند جميع درجات الحرارة حتى الصفر المطلق ، حركات تذبذبية مستمرة ، اي ، حركات تتغير فيها المسافات والزوايا الداخلية دوريا بدون حدوث اية محصلة انتقال لمركز كتلة الجزيئة اواعطاء اية محصلة عزم زاوي (حركةدورانية) للجزيئة.

وبالطبع ، قد تنتقل الجزيئة وتدور اذا كانت حرة خلال الفراغ ،وقد يقل اهتمامنا بهذه الحركات بافتراض ان وضعنا هو مركز جاذبية الجزيئة واننا ننتقل وندور معها ، ولهذا فهي لاتظهر لنا بانها تنتقل وتدور ، بيد ان اهتمامنا يركز على التذبذبات الداخلية.

وعلى الرغم من ان النظرة السريعة للجزيئة المتذبذبة قد تقترح عشوائية الحركة التذبذبية ، يظهر الفحص الدقيق والتحليل المناسب نظاما اساسا بسيطا . ونوضح في هذا الفصل الاساس لهذه البساطة . ونطور ايضا طرق عملية تمكن من اجراء تحليل للحركات الجزيئية جميعها تلك التي يسمح بها التماثل وحده .

10.2 تماثل التذبذبات الاعتيادية :

تكون الحركات الداخلية المعقدة ، عشوائية ، غير دورية لتذبذب الجزيئة ، وهي نتيجة لتطابق موقع عدد بسيط نسبيا من الحركات التذبذبية المعروفة بالتذبذبات الاعتيادية *normal vibrations* اوالاشكال الاعتيادية من التذبذب *normal modes of vibration*

في الجزيئة . ولكل من هذه الحركات تردده الثابت . وحين يتطابق عدد كبير منها يجب ان تكون الحركة الناتجة دورية ايضا ، لكن قد يكون لها دورة طويلة يصعب ادراكها .

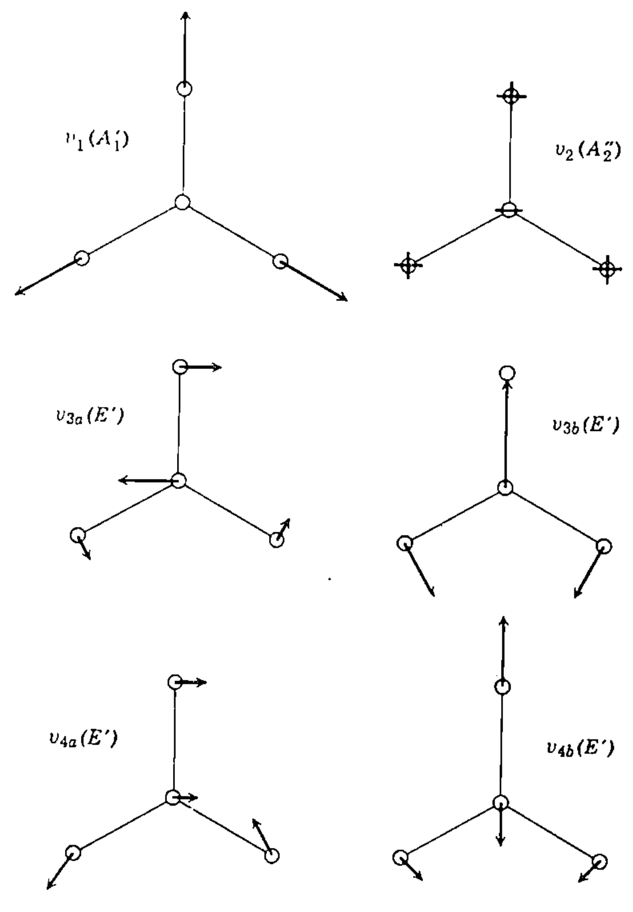
السؤال الاول الذي سيؤخذ بنظر الاعتبار بصدد الأشكال الاعتيادية ، هوعددها في اية جزيئة معينة . وهوسؤال سهل جدا وقد يكون الجواب معروفاً بالفعل لعدد من القراء . قد تتحرك الذرة التي تمتلك ثلاث درجات من الحركة الحرة من الموقع الاصلي بالاتجاه x المستقل عن اية ازاحة قد تحدث اولاتحدث في الاتجاه y أو z ، وفي الاتجاه y غير المعتمد فيما اذا تحركت اولم تتحرك في الاتجاه x او z ، وهلم جراً . وفي الجزيئة التي تتكون من عدد n من الذرات يوجد عدد $3n$ درجة من الحرية .

لنفترض ان جميع الذرات n تتحرك في آن واحد بالكمية نفسها بالاتجاه x ، اذ يعمل ذلك على ازاحة مركز الكتلة للجزيئة الكلية بالاتجاه x دون أن يسبب تغيير ابعاد الجزيئة الداخلية ، ويعطى الشرح نفسه للحركات المشابهة بالاتجاهين y و z . من بين درجات الحرية $3n$ للجزيئة ، نجد ثلاثة تذبذبات غير اصلية وانما هي انتقالات فقط وبصورة متشابهة ، لاتكون الحركات المتوافقة تذبذبات لجميع الذرات في الطرق الداخلية حول المحاور x, y و z لكنها تكون عوضاً عن ذلك دورانات جزيئية . وهكذا ، من بين درجات الحركة الحرة $3n$ ، يبقى $3n-6$ وحده ليتحد في حركات تذبذبية أصلية .

نعطي هنا ملاحظة عن الحالة الخاصة للجزيئة الخطية . في هذا المثال ، قد يحدث دوران الجزيئة حول كل واحد من المحورين العموديين على المحور الجزيئي ، لكنه لايمكن حدوث دوران النوى حول المحور الجزيئي نفسه لان جميع النوى تقع على هذا المحور . ولهذا ، تمتلك الجزيئة الخطية ذات العدد n من الذرات عدد $3n-5$ من الاشكال الاعتيادية .

لننظر الان الى الاشكال الاعتيادية من التذبذب في جزيئة بسيطة قدر الامكان ، ومع ذلك نبسط جميع المظاهر العامة التي تصادف اعتيادياً ، اذ يخدم ايون CO_3^{2-} المستوي هذا الغرض . وفي نوعية رباعية الذرة غير خطية ، يجب ان يمتلك $3(4)-6=6$ من الاشكال الاعتيادية ، ويبين الشكل 10.1 هذه التذبذبات . وفي كل رسم يبين طول السهم نسبة الى سهم آخر في الرسم نفسه الكمية التي تزاح بها الذرة المرتبط بها عند اية

لحظـــة نسبة الىالازاحة الآنية للذرة المرتبط بها السهم الآخر . وتعد اطوال الاسهم نسبة الى المسافات مابين الذرات. في الرسوم مبالغاً فيها .



شكل 10.1 الاشكال الاعتيادية الستة للتذبذب في ايون الكاربونات .

ومن الملاحظ في حالة ايون الكاربونات الخاصة ، المستعمل للتوضيح ، ان للاشكال الاعتيادية ميزتين مهمتين :

1 يمثل كل من الموجهات ازاحة ذرية فجائية قد تعد نتيجة لتجمع من ثلاثة موجهات اساس .

2. يكوّن كل من الاشكال الاعتيادية القاعدة « تعود » الى او التمثيل غير المختزل في الجزيئة .

لنأخذ اولاً الطرق التي يمكن بها اعتبار موجهات الازاحة في الاشكال الاعتيادية نتائج لتجمع الموجهات الاساس . هناك عدة طرق لاختيار التجمع من الموجهات الاساس ، بيد أن اثنتين منهما ذواتا أهمية . في الطريقة الاولى ، يتم ربط نظام احداثي منفصل بكل ذرة ، مع كون الذرة في المركز وجميع محاور x و y و z متوازية وتشير الى الاتجاه نفسه (الشكل 10.3) ويوضع في كل نظام احداثي صغير وحدة موجهات على طول المحاور x, y و z .والآن ، يمثل الموجه ازاحة الذرة المعينة ، الذرة في التسلسل i وقديعبر عنه بشكل المجموع الموجه لموجهات الازاحة الديكارتية لهذه الذرة ، x_i , y_i و z_i . وقد تسمى هذه العملية تحليل الازاحة العامة الى ازاحات ديكارتية . وقد يلاحظ انه يمكن تحليل الحركات الانتقالية الثلاث والحركات الدورانية الثلاث (او اثنتين) الى مجاميع موجهة من الازاحات الديكارتية .

وقد تمثل جميع الدرجات $3n$ من الحرية الحركية للجزيئة باتحادات مناسبة من الازاحات الديكارتية $3n$.

وتتمثل الطريقة المهمة الثانية لتحليل موجهات الازاحة للاشكال الاعتيادية باستعمال الموجهات الاساس ذات العلاقة بالاحداثيات الداخلية في الجزيئة ، اي المسافات مابين الـذرات وزوايا الآصرة . وليست ثمة طريقة فريدة لعمل ذلك ، لكن المعتاد ، أن يتم أولاً اختيار التغييرات في المسافات مابين الذرات بين الذرات المتآصرة ومن ثم التغيرات العديدة في زاوية الآصرة (يجب الحذر في ان تكون تلك التي تم اختيارها جميعاً مستقلة)

الضرورية لتهيىء التجمع من $3n - 6$ من موجهات الازاحة الداخلية . فمثلاً ، نحتاج في حالة ايون الـكاربونات ستة موجهات ازاحة داخلية لتمثل الاشكال الاعتيادية الستة نختار اولاً التغيرات في مسافات C—O الثلاث ، ومن ثمّ نختار التغيرات في أثنيـــن من زوايا OCO الثلاث . وقد يكون الاختيار السادس هو التغير في زاوية OCO الباقية او التغير في الزاوية بين محور آصرة C-O والمستوي الجزيئي .

لنأخذ الآن الميزة المهمة الثانية للاشكال الاعتيادية ، وخاصة ، تماثلها . ومن مقارنة الرسوم في الشكل 10.1 وجدول الخاصية لمجموعة D_{3h} ، التي يعود اليها ايون الكاربونات ، يلاحظ ان كل شكل اعتيادي (او زوج من الاشكال الاعتيادية) يتحول من خاصيات التمثيل التي يعود اليها ، اذ تلاحظ هذه التمثيلات بين الاقواس في الشكل 10.1 . ومن الواضح ان تجمع الموجهات المتمثلة بالرمز ν_1 تتحول الى نفسها بجميع العمليات ، لذلك فهي تعود الى تمثيل A_1' . كذلك من الواضح

بصورة متساوية ان التجمع من الموجهات الممثلة بالرمز ν_2 تتحول الى نفسها بالعمليات E, C_3 و σ_v ، لكن الى نفسها السالبة بالعمليات C_2, S_3 و σ_h . وهكذا ، يعود هذا الشكل الى تمثيل A''_2 كما هو مبين في الشكل 10.1 .

يكوّن الشكلان ν_{3a} و ν_{3b} معاً القاعدة للتمثيل E' لمجموعة D_{3h} . من الواضح ان العملية المتطابقة تحول كل مكوّن الى نفسه كما تتطلب الخاصية 2 . ويمكن التعبير عن ذلك كالآتي :

$$E(\nu_{3a}) = \nu_{3a} + 0\nu_{3b}$$
$$E(\nu_{3b}) = 0\nu_{3a} + \nu_{3b}$$

وتكون مصفوفة المعاملات على الجهة اليمنى لهذا التجمع من المعادلات كالآتي :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

وهي بالطبع مصفوفة وحدة ثنائية البعد ذات الخاصية 2 . وتأثير الدوران ثلاثي المرة على ν_{3a} او ν_{3b} لتحويل الشكل الى اتحاد خطي لكل من ν_{3a} و ν_{3b} . ويوضح الشكل 10.2 ذلك لحالة الدوران باتجاه عقرب الساعة من ν_{3a} بمقدار $2\pi/3$ ليعطي الشكل المعنون ν'_{3a} . ويبين الجزء السفلي من الشكل 10.2 بالتفصيل كيف أن كلاً من موجهات الازاحة في ν'_{3a} هو مجموع موجه من $-\frac{1}{2}\nu_{3a}$ و $\frac{1}{2}\nu_{3b}$ وهكذا ، يمكن كتابة

$$C_3(\nu_{3a}) = -\tfrac{1}{2}\nu_{3a} + \tfrac{1}{2}\nu_{3b}$$

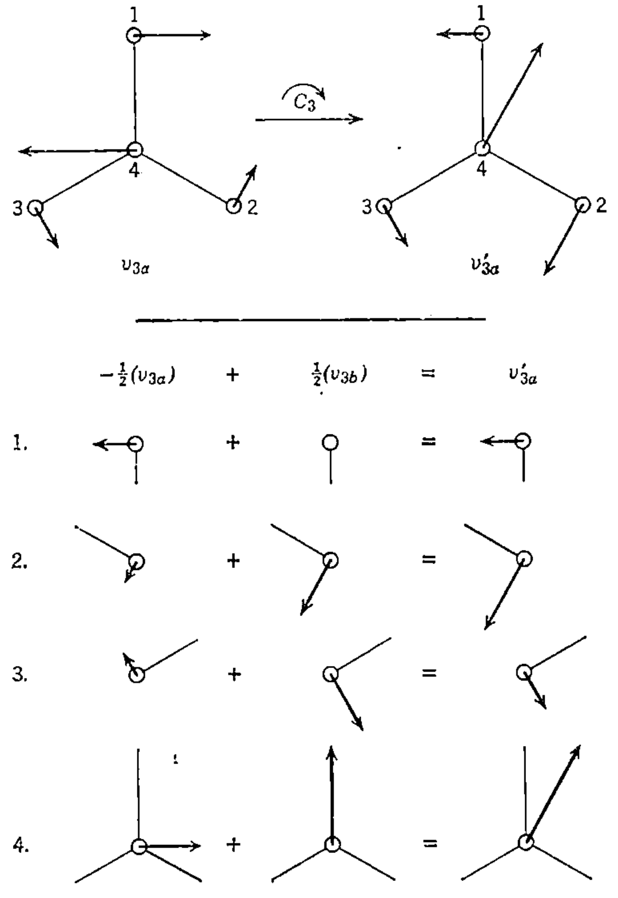
ويمكن ان نبين بصورة متشابهة ان تطبيق الدوران باتجاه عقرب الساعة بمقدار $2\pi/3$ على ν_{3b} يعطي شكلاً يعبر عنه بالاتحاد الخطي الاتي من ν_{3a} و ν_{3b}

$$C_3(\nu_{3b}) = -\tfrac{3}{2}\nu_{3a} - \tfrac{1}{2}\nu_{3b}$$

والآن ، تكون مصفوفة المعاملات لهذين التحولين كالآتي :

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

وخاصيتها هي -1 كماهو مطلوب من جدول الخاصية .



شكل 10.2 مخطط الموجة يبين كيف ان الدوران الثلاثي المرة يحول ν_{3a} الى ν'_{3a} وكيف ان الاخير هو اتحاد خطي من ν_{3a} و ν_{3b} . وبالتحديد . $\nu'_{3a} = -\frac{1}{2}\nu_{3a} + \frac{1}{2}\nu_{3b}$.

ومن السهولة بمكان ملاحظة ان العملية C_2 تحول ν_{3a} الى نفسه السالبة و ν_{3b} الى نفسه . وهكذا . فالمصفوفة التي يتم الحصول عليها تمتلك فقط العناصر القطرية 1 − و 1 والخاصية 0 كما هو مطلوب من جدول الخاصية . ومن السهولة . بصورة متساوية . ملاحظة ان σ_h يحول كل مكون من ν_3 الى نفسه بحيث تمتلك مصفوفة التحول العناصر القطرية 1 و 1 . ولهذا : الخاصية 2 . ويمكن اعطاء تعليل مشابه للعملية الباقية المطبقة على ν_{3a} و ν_{3b} وكذلك لتطبيق جميع العمليات في المجموعة على ν_{4a} و ν_{4b} . وقد نجد انها تحقق متطلبات خواص التمثيل E' في كل ناحية

10.3 ايجاد انواع التماثل للاشكال الاعتيادية :

يؤدي المظهران المميزان للاشكال الاعتيادية من التذبذب . اللذان سلف شرحهما في اعلاه . الى الطريقة البسيطة والمباشرة لايجاد عدد الاشكال الاعتيادية من التذبذب لاية جزيئة تعود الى التمثيلات غير المختزلة لمجموعة النقطة في الجزيئة . يمكن الحصول على هذه المعلومات كلها من معرفة التماثل الجزيئي ولايحتاج الى اية معرفة . او يهيىء المعلومات بحد ذاته . التي تخص الترددات او الاشكال التفصيلية للاشكال الاعتيادية .
وفي حالة ايون الكاربونات وضحنابالتفصيل كيف ان للاشكال الاعتيادية من التذبذب الحقيقي تماثلاً يتطابق مع واحدة اخرى من التمثيلات غير المختزلة في الجزيئة وهذا صحيح لكل جزيئة . لكنالن نعطي الاثبات هنا* .

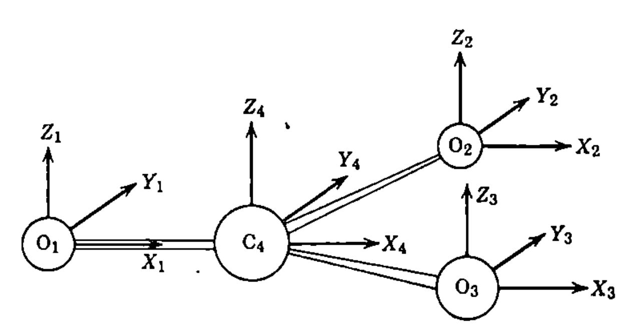
ويصح القول ايضاً ان التذبذبات غير الحقيقية والحركات الانتقالية والدورانية تتحول حسب التمثيلات غير المختزلة لمجموعة النقطة الجزيئية. واضافة الى ذلك . يمكن التعبير عن التجمع الكلي للاشكال الاعتيادية $3n$ بشكل دوال التجمع من الازاحات الديكارتية $3n$. كما هومبين في الفقرة السابقة . ومن الثابت ايضاً امكان استعمال موجهات الازاحة الديكارتية $3n$ بشكل القاعدة للتمثيل المختزل في مجموعة التماثل الجزيئية . ويحوي هذا التمثيل (اوكما يقال احيانا ،يتسع) التجمع من التمثيلات غير المختزلة التي تعود اليها جميع الاشكال الاعتيادية- حقيقية وغير حقيقية .

سنوضح ذلك الان باستخدام مثال ايون الكاربونات . وهناك عدد من الامثلة الاخرى في الفقرة (10.7) . ويجب في الخطوة الاولى ايجاد المجموعة التماثلية التي تعود اليها الجزيئة . كما هومبين في الفصل الثالث . وخاصة الفقرة(3.13) . نجد ان ايون الكاربونات يعود الى مجموعة D_{3h} . ويبين الشكل (10.3) ايون الكاربونات مع تجمعات موجهات الازاحة الديكارتية المرتبطة بكل ذرة . وهناك بالطبع $3n = 12$ في جميعها . ولهذا يكون بعد التمثيل مساوياً 12 .

---

* قد يوجد الاثبات الدقيق . الذي يشتمل على شرح كمي اكثر لميكانيكيات التذبذبات الاعتيادية واستخدام العلاقات الحركية الواضحة والطاقات الكامنة . في الكتب الاكثر تخصصاً مثل :

Molecular Vibrations by E. B. Wilson
J. C. Decius, and P. C. Cross, McGraw-Hill, New York, 1955.



شكل 10.3 التجمع $3n = 12$ من موجهات الازاحة الديكارتية المستعمل في ايجاد التمثيل المختزل الموسع للتمثيل غير المختزل للاشكال الاعتيادية في ايون الكاربونات .

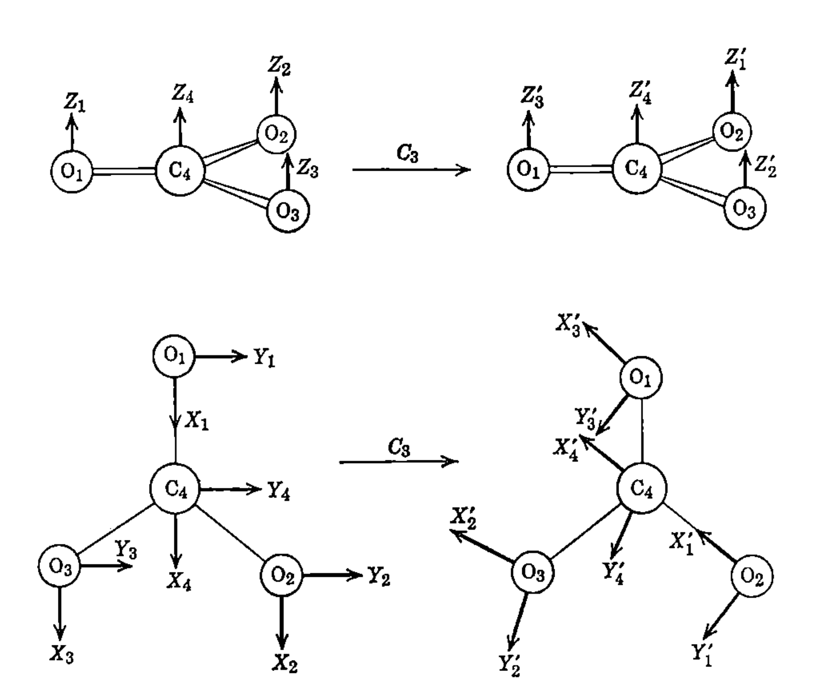
نعود الآن الى جدول الخاصية لمجموعة D_{3h} . من الطبيعي ان العملية الاولى هـي العملية المتطابقة التي حين تطبق على تجمع من الموجهات يبقى كل واحد في موضعه ، اي يبقى متطابقاً مع نفسه ، ويمكن التعبيرعن ذلك كما هومبين في الشكل (10.4) يفترض ان العملية التماثلية تنطبق على التجمع من الموجهات وحده ، تحركها وتترك النوى نفسها ثابتة . وهكذا . يمكن تعيين او عنونة كل موجه قبل العملية بتعيين اتجاهه وعدد الذرات المرتبطة به ، مثل Y_1 او Z_4 . يستعمل الرمز الاولي نفسه للموجـه نفسه بعد اجراء العملية التماثلية ، فيما اذا تحرك الموجه في اتجاه ما او لم يتحرك .

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X_1'	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_1'	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z_1'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X_2'	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_2'	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Z_2'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X_3'	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
Y_3'	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Z_3'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Y_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
Z_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

شكـل 10.4 تعبير المصفوفة لتأثير العملية المتطابقة على التجمع من احداثيات الازاحة الديكارتية (شكل 10.3) لأيون الكاربونات .

يعطي العمود الى جهة اليسار في الشكل (10.4) الموجهات بعدتطبيق العملية التماثلية ، ويعطي الصف الأفقي العلوي التجمع الاصلي . يهدف الشكل (10.4) والاشكـال

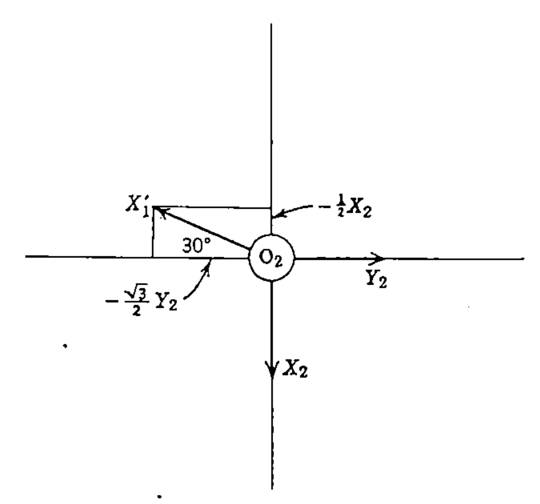
المشابهة لاية عملية تماثلية الى التعبير عن مكونات الموجهات الاولية بدلالة الموجهات في التجمع الاصلي غير الاولي . وتعد النتائج في هذه الحالة بسيطة : يكون كل موجه اولي متطابقاً مع شبيهه غير الاولي . ويمثل الترتيب المربعي من الاعداد ، الذي يتم الحصول عليه هكذا ، مصفوفة تصف تأثير العملية التماثلية على التجمع من الموجهات . وتكون خاصيتها هي الخاصية المطابقة للعملية المعينة في التمثيل المختزل الذي نبحث عنه . وهكذا توجد للعملية المتطابقة هنا خاصية من 12 .



شكل 10.5 مخططات تبين تأثير الدوران ثلاثي المرة على التجمع من موجهات الازاحة الديكارتيــــة

والآن نطبق الدوران ثلاثي المرة على التجمع من موجهات الازاحة الديكارتية ، يبين الشكل (10.5) نتائج ذلك . مرة اخرى ، نرغب في بناء المصفوفة التي تعبر عن هذه النتائج . ان الطريقة سيطة ومملة لكنها لاتحتاج الى اكثر من حساب المثلثات البسيطة

فمثلا ، كما يبين الشكل (10.6) ، يمكن التعبير عن X'_1 بشكل $-(\sqrt{3/2})Y_2$ $-\frac{1}{2}X_2$ وقد ادخلت هذه النتيجة في الصف الاول من المصفوفة ، الشكل (10.7)



شكـل 10.6 مخطط يبين تحليل موجه الازاحة X'_1 الى مكوناته X_2 و Y_2 .

ينبغي على القاريء الايلاقــي صعوبة ما في التحقق من النتائج الاخرى التي ادخلت في الشكل 10.7 . تاخذ خاصية هذه المصفوفة القيمة صفراً .

	X_1	Y_1	Z_1	X_2	Y_2	Z_2	X_3	Y_3	Z_3	X_4	Y_4	Z_4
X_1'	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	0	0	0
Y_1'	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0
Z_1'	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
X_2'	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0
Y_2'	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0
Z_2'	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
X_3'	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y_3'	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Z_3'	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
X_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{3}{2}}$	0
Y_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}$	$-\frac{1}{2}$	0
Z_4'	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

شكـل 10.7 المصفوفة التي تعبر عن تأثيرعملية C_3 على التجمع من احداثيات الازاحة الديكارتية لايون الكاربونات .

قبل المضي في البحث ، ينبغي ان نلاحظ طريقة اختصار العمل . تزيح العملية C_3 جميع الموجهات المرتبطة اصلاً بالذرة 1 الى الذرة 2 . وهكذا ، عند كتابة المكونات X_1', Y_1' و Z_1' ، نجد انها تأتي كلياً من التجمع X_2, Y_2, Z_2 فاذا كـــان ذلك صحيحاً ، تكون جميع العناصر القطرية في الصفوف الثلاثة الاولى صفراً . ولمـــا

كانت جميع الموجهات الموجودة اصلاً على الذرة 2 تدور الى الذرة 3 . لن توجد عناصر قطرية لاتساوي صفراً في الصفوف الثلاثة التالية . وللسبب نفسه ، لايوجد عنصر ما في الصفوف الثلاثة التالية ، ايضاً . ان الموجهات Y_4 ، X_4 ، Z_4 التي تمتزج خلال العملية C_3 ، لاتزاح الى ذرة مختلفة تعطي عناصرقطرية غير الصفر . وهكذا يمكن ايجاد خاصية المصفوفة C_3 باهمال جميع الموجهات التي تزاح من ذرة الى اخرى عند دوران الجزيئة وتؤخذ بنظر الاعتبار الموجهات التي تبقى مرتبطة بالذرة نفسها . لذلك سنتقرب من المسألة بهذه الطريقة .

	X_1	Y_1	Z_1	X_4	Y_4	Z_4
X_1'	1	0	0			
Y_1'	0	−1	0			
Z_1'	0	0	−1			
X_4'				1	0	0
Y_4'				0	−1	0
Z_4'				0	0	−1

شكل 10.8 المصفوفة المختصرة للعملية C_2 على موجهات الازاحة الديكارتية لايون الكاربونات .

عندما تعرض الجزيئة لدوران ثنائي المرة تلاحظ ازاحة الموجهات على ذرتي الاوكسجين ، لنقل الرقم 2 والرقم 3 ، وهكذا ، يصبح معروفاً ان هذه الموجهات لاتسهم بخاصية المصفوفة . ولكل من الذرتين الاخريين O_1 و C_4 ، تتحول الموجهات Z الى نفسها السالبة ويتحول اثنان من موجهات Y الى نفسيهما السالبتين ، على حين تبقى موجهات X بدون تغير . يبين الشكل 10.8 هذه النتائج على شكل مصفوفة مختصرة حيث تعطى فيها العناصر التي تعود الى الموجهات على الذرتين 1 و 4 . ويلاحظ ان قيمة الخاصية هي -2 .

قد يتم ايجاد خاصية المصفوفة المطابقة للعملية σ_h بدون كتابة اي جزء من المصفوفة الكاملة نفسها ، ويلاحظ ان هذه العملية لاتعمل على ازاحة اي من الموجهات من ذرة الى أخرى ، لذلك لايمكن اهمال تجمع ما من الموجهات بصورة جماعية . يلاحظ ايضاً ان كل تجمع من الموجهات يتأثر بالعملية σ_h بالطريقة نفسها تماماً . ومهما كان الاسهام بالخاصية من قبل احد التجمعات الاربعة فقد يضرب ببساطة بالعدد 4 للحصول على القيمة الكلية للخاصية . وفي أي تجمع واحد تحول σ_h موجهات X و Y الى نفسها وموجه Z الى نفسه السالبة . وهكذا ، تكون المصفوفة الثانوية لهذا التجمع من الموجهات مصفوفة قطرية مع العناصر 1 ,1 , 1− وعليه تأخذ الخاصية القيمة 1 . وتكون قيمة خاصية المصفوفة الكلية المطابقة لعملية σ_h هي 4 .

تزيح العملية S_3 جميع الموجهات على ذرات الاوكسجين ولهذا يصبح معروفاً امكانية اهمال هذه الموجهات التسعة. ويمكن ايجاد تأثير S_3 على موجهات ذرة الكاربون سريعاً بالاستعانة بتأثير C_3 على التجمع نفسه ، كما هو مبين في الجزء السفلي على

يمين الشكل (10.7) . ونظراً لان S_3 هي ببساطة C_3 متبعة بالعملية σ_h ، فان تأثيرها على X_4 و Y_4 هو نفسه كما لتأثير C_3 . وفي حين لاتؤثر C_3 على Z_4 ، تحوّله S_3 الى نفسه السالبة ، ومن هنا ، تعمل S_3 على موجهات الازاحة لذرة الكاربون مسببة ظهور العناصر الآتية على طول قطر المصفوفة : $-\frac{1}{2}$ ، $-\frac{1}{2}$ ، -1 ، ولهذا تكون خاصية المصفوفة الكلية -2 .

وأخيراً ، يجب ان تؤخذ العملية σ_v بنظر الاعتبار . لنختر المستوي المار خلال O_1 و C_4 ، يمكن اهمال الموجهات على الذرتين 2 و 3 التي تمتزج بالانعكاس خلال هذا المستوي . وبالبحث يتضح ان X_1, Z_1, X_4 و Z_4 تتحول الى نفسها في حين تتحول Y_1 و Y_4 الى نفسها السالبة بانعكاس هذه التجمعات من الموجهات خلال σ_v التي تم اعتبارها . وهكذا ، تكون العناصر القطرية الناتجة هي $1, 1, 1, 1, -1$ ، -1 ، وتأخذ خاصية المصفوفة الكلية المطابقة لعملية σ القيمة 2 .

اعدنا في الشكل (10.9) اعطاء جدول الخاصية للمجموعة D_{3h} وألحقت به النتائج التي تم الحصول عليها لخاصيات عمليات التمثيل المختزل التي تكوّن قاعدتها احداثيات الازاحة الديكارتية الاثنتي عشرة . ويمكن اختزال ذلك بالطرق المبينة في الفقرة (4.3) لتعطي النتيجة الآتية :

$$\Gamma_t = A'_1 + A'_2 + 3E' + 2A''_2 + E''$$

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A'_1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	R_z	
E'	2	-1	0	2	-1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1		
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	z	
E''	2	-1	0	-2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Γ_t	12	0	-2	4	-2	2		

شكل 10.9 . جدول الخاصية لمجموعة D_{3h} مع خاصيات التمثيلات الناتجة عن احداثيات الازاحة الديكارتية الاثنتي عشرة الملحقة .

من المعروف ان من بين الاشكال الاعتيادية الاثني عشر ستة فقط تذبذبات حقيقية وثلاثة انتقالية والثلاثة الاخرى دورانية ، ويمكن بسهولة تحديد الاشكال غير الحقيقية من القائمة في اعلاه بالاشارة الى المعلومات على جهة اليمين من جدول الخاصية . يجب ان تعود الحركات الانتقالية الى التمثيلات نفسها كما تفعل الاحداثيات x, y و z ، وهكذا ، يهمل من القائمة أحد نوعيات E' و A''_2 . يلاحظ ان الدوران حول المحور z هو حركة لها تماثل A'_2 وان الدورانين حول المحورين x و y هما زوج منحل لهما تماثل E'' ، لذلك نهمل A'_2 و E'' من القائمة . وعليه ، تترك القائمة الآتية من التمثيلات التي تعود اليها الاشكال الاعتيادية الحقيقية الستة في الجزيئة :

$$\Gamma_g = A'_1 + 2E' + A''_2$$

وهذه النتائج هي بالطبع في توافق مع المعلومات المعطاة في الشكل 10.1.

ونختتم هذه الفقرة بتلخيص الطريقة المطورة ومعنى النتائج التي تعطيها . ولايجاد عدد الاشكال الاعتيادية الحقيقية من التذبذب في الجزيئة التي تعود الى كل تمثيل غير مختزل لمجموعة التماثل الجزيئية ، ينبغي تكوين التمثيل المختزل الذي ينتج بتطبيق عمليات المجموعة (في الحقيقة ، عملية واحدة من كل صنف) على التجمع من موجهات الازاحة الديكارتية . يعطي ذلك بصورة مباشرة انواع التماثل لكل من الاشكال الحقيقية وغير الحقيقية ، ومن هذه القائمة تزال الاشكال الانتقالية والدورانية في الحال باستخدام المعلومات الواضحة في جدول الخاصية . تبسط عملية ايجاد خاصيات التمثيل المختزل بدرجة كبيرة من معرفة ان أيا من الموجهات المزاحة الى ذرات مختلفة بعملية التماثل لايعطي اي اسهام بقيمة خاصية المصفوفة المطابقة لهذه العملية . والنتيجة الاخيرة قائمة من التمثيلات غير المختزلة لمجموعة التماثل الجزيئية بحيث ان مجموع الابعاد يساوي عدد الاشكال الداخلية او الحقيقية من التذبذب في الجزيئة . وهناك شكل اعتيادي حقيقي يمتلك تماثلا يتطابق مع كل من التمثيلات غير المختزلة في القائمة .

10.4 اسهامات الاحداثيات الداخلية المعينة في الاشكال الاعتيادية :

لاحظنا في الفقرة 10.3 انه يمكن التعبير عن الاشكال الاعتيادية ليس فقط بشكل دوال ، اي حواصل جمع الموجه ، لتجمع موجهات الازاحة الديكارتية وانما بشكل دوال لتجمع موجهات الازاحة الداخلية . لقد لاحظنا كيف يستفاد من العلاقة الاولى في ايجاد العدد الكلي من الاشكال الاعتيادية لكل نوع تماثل ، وتستخدم العلاقة الثانية

بدرجة رئيسة للحصول على المعلومات عن كيفية اسهام امتداد الاواصر وانحناء زوايا الاواصر في الاشكال الاعتيادية حسب انواع تماثلها . والآن ، يظهر البحث في الشكل 10.1 . ان تذبذب A'_1 يشتمل على امتداد اواصر C-O في حين يشتمل تذبذب A''_2 على انحناء او تشويش الجزيئة خارج مستوي الاتزان . ومن الواضح ان تذبذبات E' ليست بهذه النقاوة . اذ ان كليهما يشتملان على امتداد C—O وتشويش زوايا OCO داخل المستوي . ويمكن ان نتساءل : هل يمكن استنتاج هذه الحقائق من دراسات التماثل وحده بدون معرفة الاشكال الحقيقية للاشكال الاعتيادية ؟ الجواب على هذا التساؤل ايجابي . وغرضنا في هذه الفقرة توضيح كيفية الحصول على مثل هذه المعلومات .

لنفترض انه اخترنا تجمعاً من ثلاث احداثيات ازاحة داخلية لامتدادات اواصر C-O الثلاث لتستعمل للتمثيل ثلاثي البعد في المجموعة التماثلية . وتشتمل التمثيلات غير المختزلة الموسعة بواسطة هذا التمثيل على التمثيلات التي تعود الى الاشكال الاعتيادية المشتملة على امتداد C—O . يتضح من الشكل 10.1 ان الجواب يكون $A'_1 + E'$. لنستمر حسب الطريقة المبينة ولنلاحظ ما اذا يمكن الحصول على هذا التمثيل . في عمل ذلك تستعمل الطريقة المختصرة المطورة في اعلاه للتعامل مع موجهات الازاحة الديكارتية . اذ لا يسهم اي موجه يزاح الى موقع مختلف بالعملية التماثلية المعينة في قيمة خاصية المصفوفة المطابقة .

تؤثر عمليات التماثل المختلفة على تجمع امتدادات C—O بالطريقة نفسها التي تؤثر بها على تجمع اواصر C-O نفسها . وبتذكر ذلك . يمكن ايجاد الخاصيات المطلوبة بسرعة كالآتي : تساوي الخاصية للعملية E الى 3 لان كل آصرة C-O تتحول الى

نفسها ، والشيء نفسه صحيح بالنسبة للعملية σ_h . وتكون خاصيات العمليتين C_3 و S_3 مساوية صفرا لان اواصر C-O جميعاً تزاح بهذه العمليات . وتمتلك العمليتان C_2 و σ_v خاصيات مساوية 1 لان كلا منها تحول احدى اواصر C-O الى نفسها لكنهما تعملان على تبادل الاثنتين الاخريين . يتمثل التجمع من الخاصيات ، المبينة بالترتيب نفسه كما للعمليات التماثلية في أعلى جدول خاصية D_{3h} ، كالاتي :

3 0 1 3 0 1 ، ويختزل التمثيل الى $A_1 + E$ ، كما ينبغي بحسب الشرح السابق . وهكذا بينا ان الاشكال الاعتيادية من انواع التماثل A_1 و E' يجب ان تشتمل على درجة ما من امتداد C—O . ولما كان هناك شكل واحد من A'_1 ، امكن القول : هذا الشكل يشتمل كلياً على امتداد C—O .

وفي تجمع ثان لاحداثيات الازاحة الداخلية . يمكن اختيار الزيادة او التناقص في زوايا OCO الثلاث . قبل استعمال هذا التجمع لتكوين التمثيل الذي يدل على الاحداثيات الاعتيادية المشتملة على انحناء OCO داخل المستوي . يجب الحذر في

ملاحظة ان الاحداثيات جميعاً في التجمع غير مستقلة .واذا ازدادت الاواصر الثلاث بالكمية نفسها ، في الوقت نفسه ، تأخذ الحركة تماثل A_1' . ومن الواضح انه يستحيل توسع الزوايا الثلاث في ان واحد خلال المستوي ، وهكذا ، فان تمثيل A_1' الذي سنجده عند اختزال التمثيل سيهمل لانه زائف .

ان مسألة التمثيل الزائف هذه ، اوكما تسمى الاحداثيات الفائضة ، تنتج دائما عندوجود تجمعات من الزوايا تكون مجموعة متقاربة ، كما في الحالة التي اخذت بنظر الاعتبار قبل قليل ، في الجزيئات الحلقية المستوية وفي ثلاث ابعاد ايضاً (مثل جزيئات رباعي وثماني السطوح) ، وستوضح هذه النقطة في الامثلة المشروحة في الفقرة (10.7) . يمكن اعادة معرفة الاحداثيات الفائضة بدون صعوبة ، مع انه قد تظهر احياناً بعض المشاكل .

يتأثر التجمع الثلاثي المتزايد في زوايا OCO الثلاث بعمليات التماثل بالطريقة نفسها مثل الزوايا الثلاث نفسها ، لذلك يمكن استخدام الزوايا في ايجاد الخاصيات . تحول العملية E كل زاوية الى نفسها لتعطي الخاصية 3 لهذه العملية . وكذلك تفعل العملية σ_h .ونظراً لان العمليتين C_3 و S_3 تزيح الزوايا جميعها . لذا فان لهذه العمليات الخاصيات صفر .

وتترك كل من العمليتين C_2 و σ_v زاوية و. ـدة غير مزاحة لكنهما تعملان على تبادل الزاويتين الاخريين ، لذلك تمتلك الخاصيات

1 بكون التجمع الكامل من الخاصيات ، مرة اخرى حسب ترتيب عمليات التماثل المبينة . كالاتي : 1 0 3 1 0 3 يختزل هذا التمثيل الى $A_1' + E'$ وباهمال A_1' للسبب الموضح في اعلاه ، نحصل على النتيجة في كون زوايا OCO داخل المستوي تسهم في تذبذبات تماثل E' ويتضح ان هذه النتيجة في توافق مع الطبيعة الحقيقية للاشكال الاعتيادية ، كما هو مبين في الشكل 10.1 .

ونظراً لبقاء نوع واحد من الاحداثيات الداخلية ، وهو ، تغيرات الزوايا بين اواصر C-O ومستوي الايون ، و شكل اعتيادي واحد فقط غير محسوب ، يستنتج طبيعيا

ان هذا الشكل الباقي من تماثل A''_2 يجب ان يتكون كلياً من انحنـاء خارج المستوي للايون ، اذ يعد ذلك صحيحاً ، بالطبع ، وعلى اية حال ، يمكن اعطاء تعليل ايجابي اكثر لتوضيح المسألة .من الثابت ان الاشكال الاعتيادية تشتمل على امتداد C—O

وانحناء زاوية OCO داخل المستوي ، اوان لكليهما يجب ان تكون هذه الاشكال متماثلة نسبة للانعكاس خلال مستوي الجزيئة .تقع جميع الموجهات المستعملة لتشير الى هـذه الازاحات لمثل هذه التذبذبات في المستوي ولا يمكن ان تتأثربالانعكاس خلال المستوي الواقعة فيه .ونظراً لوجوب كون التماثل لشكل A''_2 مضاداً للتماثل بالنسبة للعملية σ_h ، حسب جدول الخاصية ، فقديلاحظ ان شكل A''_2 لايشتمل على امتــداد C—O او OCO انحناء داخل المستوي بدون معرفة التذبذبات التي تشتمل على مثل هذه الازاحات الداخلية .والابعد من ذلك ، يتضح ان التذبذب الوحيد الذي تكون فيه الازاحـــات جميعا عمودية على المستوي الجزيئي يمكن ان يعود الى تمثيل

10.5 كيفية حساب ثوابت القوة : طريقة مصفوفة F و G .

طورت الطرق الوصفية لتحليل مسألة التذبذبات الجزيئية ، اي طرق ايجاد عـدد الاشكال الاعتيادية لكل نوع تماثل الناتجة في الجزيئة الكلية وفي كل تجمع مـــــن الاحداثيات الداخلية المتكافئة هناك ايضاً مسألة كمية عن كيفية ارتباط ترددات هذه التذبذبات ، التي يمكن الحصول عليها بالتجربة ، مع كتل الذرات زوايا واطوال الاصرة والاكثر اهمية ثوابت قوة الاواصر الاحادية والزوايا مابين الاواصر .سنبين في هــذه الفقرة كيفية وضع المعادلات التي تعبرعن هذه العلاقات ، مع التوسع في استعمال التماثل تبسيطاً للعمل عند كل مرحلة .

سنتبنى لهذا الغرض طريقة ولسون لمصفوفات F و G * ، بدون اثبات لصحتها . لقد جمعت العلاقات اللازمة جميعاً في المعادلة السائدة .

$$|FG - E\lambda| = 0 \qquad (10.5\text{-}1)$$

اذ تمثل F, G ، E مصفوفات وتمثل الجهة اليسرى جميعها من المعادلة محددة. وتعد F مصفوفة ثوابت القوة وهكذا تجلب الطاقات الكامنة للتذبذب الى المعادلة .و G

---

* للتوضيح الكامل لهذه الطريقة ، انظر :

Molecular Vibrations, by Wilson, Decius, and Cross.

مصفوفة تشتمل على الكتل والعلاقات الفراغية المعينة للذرات وهكذا تجلب الطاقات الحركية الى المعادلة . و E وحـدة مصفوفة ، وتعرف λ التي تجلب التردد ν ، الى المعادلة ، كالاتـي :

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2 \qquad (10.5\text{-}2)$$

اذا عبّرعن الكتل الذرية في عناصرمصفوفة G بوحدات الكتلة الذرية بدلاً مـن الغرامات وعبرعن الترددات بوحدات سمْ$^{-1}$، قد تكتب المعادلة (10.5-2) كالآتـي :

$$\lambda = 5.8890 \times 10^{-2} \nu^2$$

تصبح صحة المعادلة (10.5-1) ملموسة بمقارنتها مع المعادلة التيتم الحصول عليهـا بمعاملـة الجزيئـة ثنائيـة الـذرة ، AB ، على شكـــل تـذبـذب تـوافقي (harmonic oscillator) :

$$f \cdot \mu^{-1} - \lambda = 0 \qquad (10.5\text{-}3)$$

حيث تعّرف λ كما في أعـلاه و f ثابـت القوة و هي الكتلـة المصححـة [اي ($M_A M_B (M_A + M_B$] . من الثابت ان المعادلة (10.5-3) هي الحالة الحدية لمعادلة مصفوفة $F\text{-}G$ حين تكون مصفوفات F, G و E احاديـة البعـد
حالما تُعرف عناصرمصفوفات F و G للجزيئة المعينة ، يمكن كتابة المعادلة المحددة (10.5-1) بصورة واضحة ، وهذه هي المعادلة الزمنية للمسألة التذبذبية المشابهة لعادلة الطاقة الزمنية التي تم اختبارها سابقاً عند شرح نظرية LCAO-MO

في الفصل السابع . وباستخدام ترددات معروفة ، يمكن تطبيق المعادلة الزمنية لحساب ثوابت القوة او ، الاستفادة من ثوابت القوة ، لحساب ترددات الاشكال الاعتياديـة . وعلى اية حالة ، للجزيئة غيرالخطية المتكونة من عدد N من الذرات تشتمل هذه المعادلة على عدد $3N \times 3N$ من المحددات ، مكافئة لمعادلة متعددة الحدود من الرتبة N

فيها ستة جذورفقط تساوي صفراً . ومن الواضح والمفيد بعد ذلك القدرة على تجزئة هذه المعادلة بحيث تنتج عدة معادلات محددة أصغريمكن حلها بدلاً من معادلة واحـدة كبيرة . ان الفائدة الكبيرة لطريقة مصفوفة F و G تكمن في اعطاء المعنى المناسب والمنسق لتطبيق الخواص التماثلية للجزيئات والحصول على أعلى تجزئة للمعـادلـة الزمنيـة .

الاحداثيات التماثلية :

لاستعمال طريقة مصفوفة F-G والحصول على اكبر فائدة ، من الضروري اولاً وضع الاتحادات الخطية للاحداثيات الداخلية التي تهيىء العدد المناسب من الدوال وتحولاتها حسب كل من التمثيلات غير المختزلة الموسعة بمقدار $3N - 6$ من الاشكال الاعتيادية للتذبذب الحقيقي . ولعمل ذلك ، تستخدم الطرق المبينة في الفقرتين (10.3) و (10.4) للحصول على القائمة الكاملة من التمثيلات غير المختزلة المشتركة والاحداثيات الداخلية المساهمة في كل منها . ثم باستخدام التجمع من الاحداثيات الداخلية دوال أساس ، يتم وضع SALC's بتطبيق طريقة عامل الاسقاط المطورة في الفصل السادس ، وينبغي أن يجعل SALC's قياسياً .

من المفضل أن توضح تفاصيل طريقة مصفوفة FG باعطاء مثال بسيط . مثل جزيئة الماء التي تعود الى مجموعة النقطة C_{2v} . تعطي موجهات الازاحة الديكارتية التسعة ، ثلاثة على كل ذرة ، العلاقة الآتية :

	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$
Γ	9	−1	3	1

حيث تم وضع الجزيئة في المستوي xz . وتختزل هذه الى :

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 3B_1 + 2B_2$$

يمكن في الحال ان نبين من جدول الخاصية ان الانتقالات والدورانات تحسب مع $A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$. وهكذا ، توسع التذبذبات الداخلية الحقيقية الثلاثة التمثيلات غير المختزلة $2A_1 + B_1$.

بازاحات الاحداثيات الداخلية لجزيئة الماء ، تصبح مسافتا O—H (d_1 و d_2) وزاوية HOH ($\Delta\theta$) القواعد للتمثيلات غير المختزلة الآتية :

$$\Delta d_1, \Delta d_2: \quad A_1 + B_1$$
$$\Delta\theta: \quad A_1$$

تعد كتابة الاحداثيات التماثلية على شكل SALC's للاحداثيات الداخلية سهلة جداً في هذه الحالة ، اذ ان $\Delta\theta$ نفسها هي الاحداثي التماثلي A_1 . وبتطبيق عوامل الاسقاط على التجمع $\Delta d_1, \Delta d_2$ ، نحصل على :

$$\hat{P}^{A_1}\,\Delta d_1 \approx (1)\hat{E}\,\Delta d_1 + (1)\hat{C}_2\,\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\,\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\,\Delta d_1$$
$$= \Delta d_1 + \Delta d_2 + \Delta d_1 + \Delta d_2$$
$$\approx \Delta d_1 + \Delta d_2 .$$
$$\hat{P}^{B_1}\,\Delta d_1 \approx (1)\hat{E}\,\Delta d_1 + (-1)\hat{C}_2\,\Delta d_1 + (1)\hat{\sigma}_v\,\Delta d_1 + (-1)\hat{\sigma}_v\,\Delta d_1$$
$$= \Delta d_1 - \Delta d_2 + \Delta d_1 - \Delta d_2$$
$$\approx \Delta d_1 - \Delta d_2$$

يعد $1/\sqrt{2}$ عامل التعديل لكل منها ، بافتراض ان Δd_1 و Δd_2 تكونان تجمعاً متعامداً ($(\Delta d_i \cdot \Delta d_j = \delta_{ij})$) . وهكذا ، يكون التجمع الكامل من الاحداثيات التماثلية للتذبذبات كالآتي :

$$A_1\begin{cases} S_1 = \Delta\theta \\ S_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 + \Delta d_2) \end{cases} \qquad (10.5\text{-}4)$$
$$B_1 \quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta d_1 - \Delta d_2)$$

مصفوفة F :

يفترض تذبذب النوى بصورة توافقية . ويمكن كتابة الطاقة الكامنة V للجزيئة ، كالاتـي :

$$2V = \sum_{i,k} f_{ik}\, s_i\, s_k \qquad (10.5\text{-}5)$$

اذ يمثل s_i و s_k التغيرات في الاحداثيات الداخلية ، $f_{ik} = f_{ki}$ ويمتد المجموع على جميع قيم i و k . ويمثل الرمز مثل $f_{ii}\, s_i^2$ الطاقة الكامنة لامتداد اصرة معينة او انحناء زاوية معينة ، في حين تمثل الرموز العرضية طاقات التداخل بين مثل هـــذه الحركات تسمى f_{ik}'s ثوابت القوة .

توجد لجزيئة الماء ثلاثة احداثيات داخلية ولهذا تسعة ثوابت قوة ، والطريقـــة المنظمة لبيانها تتم بعمل ترتيب مربع تعنون فيه الصفوف والاعمدة بالازاحات الداخلية . وهكذا ، نحصل على مصفوفة f ، وهي مصفوفة f_{ik}'s ، لاحظ ان هذه المصفوفة متماثلة حول محورها القطري بسبب $f_{ik} = f_{ki}$. لجزيئة الماء تكون مصفوفة f كالاتـي :

	Δd_1	Δd_2	$\Delta\theta$
Δd_1	f_d	f_{dd}	$f_{d\theta}$
Δd_2	f_{dd}	f_d	$f_{d\theta}$
$\Delta\theta$	$f_{d\theta}$	$f_{d\theta}$	f_θ

اذ تمثل f_d ثابت القوة لامتداد اصرة O-H و f_θ ثابت قوة انحناء زاوية HOH و f_{dd} ، $f_{d\theta}$ هما ثابتا قوة التداخل بين اصرة ممتدة واحدة مع اخرى ومع انحناء الزاوية ، على التوالي .وهذا يكافيء كتابة الشكل المناسب لمعادلة 10.5-5 كالاتي :

$$2V = f_d(\Delta d_1)^2 + f_d(\Delta d_2)^2 + f_\theta(\Delta\theta)^2 + 2f_{dd}(\Delta d_1\ \Delta d_2) + 2f_{d\theta}(\Delta d_1\ \Delta\theta) + 2f_{d\theta}(\Delta d_2\ \Delta\theta) \quad (10.5\text{-}6)$$

كذلك يمكن التعبير عن الطاقة الكامنة بدلالة الاحداثيات التماثلية .نكتب المعادلة 10.5-7 بدلا من المعادلة 10.5-5 :

$$2V = \sum_{j,l} F_{jl} S_j S_l \quad (10.5\text{-}7)$$

تمثل F_{jl} مرة اخرى ثوابت قوة لكنها تعود الى التذبذبات التي تم وصفها بالاحداثيات التماثلية S_j, S_l ....الخ ، من وجهة النظر الفيزياوية، ان f_{ik} هو الذي يهمنا ، في حيز يهيىء F_{jl} والاحداثيات التماثلية المصاحبة ، رياضياً ، الطريقة البسيطة للحسابات بسبب التجزئة التماثلية للمعادلة الزمنية .من الواضح انه اذا امكن التعبير عن F_{jl}'s بدلالة f_{ik}'s فاننا نحصل على الوضعية المناسبة ، وتبين الدراسات الاتية كيفية عمل ذلك .

يمكن التعبير عن كل من المعادلتين للطاقة الكامنة ، 10.5-5 و 10.5-7 بالمصفوفة الاتية :

$$2V = \mathbf{s'fs} \quad (10.5\text{-}6a)$$

$$2V = \mathbf{S'FS} \quad (10.5\text{-}7a)$$

بكتابة s_i's على شكل عمود مصفوفة (موجه) s ، و S_j's على شكل عمود مصفوفة S ، وأخذ s و Sعلى شكل صف المصفوفات المطابقة. يوضح ذلك لجزيئة الماء ، كالاتـــي :

$$(\Delta d_1\ \Delta d_2\ \Delta\theta)\begin{bmatrix} f_d & f_{dd} & f_{d\theta} \\ f_{dd} & f_d & f_{d\theta} \\ f_{d\theta} & f_{d\theta} & f_{\theta\theta} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \Delta d_1 \\ \Delta d_2 \\ \Delta_\theta \end{bmatrix}$$

$$= (\Delta d_1\ \Delta d_2\ \Delta\theta)\begin{bmatrix} f_d\ \Delta d_1 + f_{dd}\ \Delta d_2 + f_{d\theta}\ \Delta\theta \\ f_{dd}\ \Delta d_1 + f_d\ \Delta d_2 + f_{d\theta}\ \Delta\theta \\ f_{d\theta}\ \Delta d_1 + f_{d\theta}\ \Delta d_2 + f_\theta\ \Delta\theta \end{bmatrix}$$

$$= f_d(\Delta d_1\ \Delta d_1) + f_{dd}(\Delta d_2\ \Delta d_1) + f_{d\theta}(\Delta\theta\Delta d_1) + f_{dd}(\Delta d_1\ \Delta d_2) + \cdots + \cdots f_\theta(\Delta\theta\ \Delta\theta)$$

$$= f_d(\Delta d_1)^2 + f_d(\Delta d_2)^2 + f_\theta(\Delta\theta)^2 + 2f_{dd}(\Delta d_1\ \Delta d_2) + 2f_{d\theta}(\Delta d_1\ \Delta\theta) + 2f_{d\theta}(\Delta d_2\ \Delta\theta)$$

وهي مكافئة ، كما هو مبين ، لمعادلة 10.5-6

من الممكن ايضاً كتابة العلاقة بين الاحداثيات الداخلية والاحداثيات التماثلية ، 10.5-4، على شكل مصفوفة :

$$\mathbf{S} = \mathbf{U}\mathbf{s} \qquad (10.5\text{-}8)$$

اذ تتمثل المصفوفة U كالاتي :

$$\begin{array}{c} \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{array}\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} \Delta d_1 & \Delta d_2 & \Delta\theta \end{array} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \end{array}$$

يعد مقلوب مصفوفة U ببساطة البديل U ، لان U تصف تحولات خطية متعامدة وهكذا ، قد تكتب المعادلة 10.5-8 كالاتـــي :

$$\mathbf{s} = \mathbf{U}^{-1}\mathbf{S} = \mathbf{U}'\mathbf{S} \qquad (10.5\text{-}8a)$$

وكذلك هناك

$$\mathbf{s} = (\mathbf{U}\,\mathbf{S}) = \mathbf{S}'\mathbf{U} \qquad (10.5\text{-}9)$$

يمكن الان مساواه الجهة اليمنى من المعادلتين 10.5-6a و 10.5-7a تطبيق العلاقتين 10.5-8 و 10.5-9

$$\mathbf{s}'\mathbf{f}\mathbf{s} = \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S}$$

$$(\mathbf{S}'\mathbf{U})\,\mathbf{f}(\mathbf{U}'\mathbf{S}) = \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S}$$

$$\mathbf{S}'(\mathbf{U}\,\mathbf{f}\,\mathbf{U}')\mathbf{S} = \mathbf{S}'\mathbf{F}\mathbf{S}$$

$$\mathbf{U}\,\mathbf{f}\,\mathbf{U} = \mathbf{F}$$

وهكذا نحصل على معادلة مصفوفة بسيطة لتحول مصفوفة f الى المصفوفة F . لنطبق ذلك على جزيئة الماء :

$$\mathbf{F} = \mathbf{UfU'}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_d & f_{dd} & f_{d\theta} \\ f_{dd} & f_d & f_{d\theta} \\ f_{d\theta} & f_{d\theta} & f_\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} f_{d\theta} & 1/\sqrt{2}(f_d + f_{dd}) & 1/\sqrt{2}(f_d - f_{dd}) \\ f_{d\theta} & 1/\sqrt{2}(f_{dd} + f_d) & 1/\sqrt{2}(f_{dd} - f_d) \\ f_\theta & 2/\sqrt{2}(f_{d\theta}) & 0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2} f_{d\theta} & 0 \\ \sqrt{2} f_{d\theta} & f_d + f_{dd} & 0 \\ 0 & 0 & f_d - f_{dd} \end{bmatrix}$$

يلاحظ ان مصفوفة F مجزأة تماثليا الى 2×2 من المتجمعات لاثنين من تذبذبات A_1 ومتجمع احادي البعد لتذبذب B_1 الاحادي ويعبر عن كل عنصر فيها بشكل اتحاد ثوابت القوة الداخلية المختلفة . $f_d , f_\theta , f_{dd} , f_{d\theta}$

مصفوفة G :

يمكن وضع مصفوفة G بطريقة شكلية مشابهة للطريقة المستعملة في حالة مصفوفة F. وهكذا . بصورة عامة . نحصل على

$$\mathbf{G} = \mathbf{UgU'} \qquad (10.5\text{-}11)$$

وتكون المعادلة الواضحة لجزيئة الماء كالآتي :

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{13} \\ g_{12} & g_{22} & g_{23} \\ g_{13} & g_{23} & g_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

حيث اعطيت عناصر مصفوفة g رموزاً عامة باستثناء g_{21} المستبدل بالرموز g_{12} , g_{31} واستبدل g_{13} و g_{32} بالرمز g_{23} بسبب حاجة المصفوفة العامة في كونها متماثلة حول محورها القطري . كذلك يمكن اجراء التعويضات

$$g_{11} = g_{22} , \quad g_{13} = g_{23}$$

وبسبب كون الاحداثيين الداخليين 1 و2 متكافئين ($\Delta d_1, \Delta d_2$) . مع هذه التعويضات الاخرى تكون نتيجة ضرب المصفوفة . كالآتي :

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} g_{33} & \sqrt{2}g_{13} & 0 \\ \sqrt{2}g_{13} & g_{11}+g_{12} & 0 \\ 0 & 0 & g_{11}-g_{12} \end{bmatrix}$$

يبقى الان للأخذ بنظر الاعتبار كيفية التعبير عن g_{ij}'s بدلالة الكتل الذرية والابعاد في الجزيئة . ان الطريقة المتبعة . مع انها ليست صعبة لكنها مملة بالتأكيد . موضحة في كتاب Wilson . Decius و Cross . وكتب متخصصة اخرى . اذ يمكن جدولة الطرق المستعملة بصورة اكثر شيوعاً بشكل علاقات عامة قد تدخل فيها الحدود المعينة لأية جزيئة . ويعطي الملحق VIII هذه الجدولة وطرق استعمالها . لقد وجد ان :

$$g_{11} = \mu_H + \mu_O$$

$$g_{12} = \mu_O \cos\theta$$

$$g_{13} = -(\mu_O/r)\sin\theta$$

$$g_{33} = 2(\mu_H + \mu_O - \mu_O\cos\theta)/r^2$$

اذ ان μ_H = معكوس (reciprocal) كتلة الذرة H . - - - - الخ

تصبح بعد ذلك مصفوفة G . التي تجزأ تماثلياً بالتشابه مع مصفوفة **F** . كالآتي :

$$\begin{bmatrix} 2(\mu_H + \mu_O - \mu_O\cos\theta)/r^2 & -(\sqrt{2}\mu_O/r)\sin\theta & 0 \\ -(\sqrt{2}\mu_O/r)\sin\theta & \mu_H + \mu_O(1+\cos\theta) & 0 \\ 0 & 0 & \mu_H + \mu_O(1-\cos\theta) \end{bmatrix}$$

عندما تُعرف اوتعيّن حدود البنية الجزيئية . قد تختزل هذه المصفوفة الى تجمع من الاعداد . وهكذا . نحصل على المصفوفة الاتية لجزيئة الماء . باستخدام $\theta = 104°31'$ و $r = 0.9580$ انكستروم :

$$G = \begin{bmatrix} 2.332 & -0.0893 & 0 \\ -0.0893 & 1.0390 & 0 \\ 0 & 0 & 1.0702 \end{bmatrix}$$

وبشأن جزيئة الماء . تم حل مسألة التعبيرعن العلاقة بين ترددات الاشكال الاساسية وتجمع ثوابت القوة بطريقة اعطت معادلات بسيطة كما يسمح لها التماثل ان تكون . في

هذه الحالة ، تجزأ المعادلة الزمنية الى معادلة واحدة من الرتبة الثانية لتذبذبات A_1 ومعادلة واحدة من الرتبة الاولى لتذبذب B_1 الاحادي. يتمثل الشكل الواضح لهذه المعادلات المنفصلة كالآتي :

$$A_1: \begin{bmatrix} f_\theta & \sqrt{2}f_{d\theta} \\ \sqrt{2}f_{d\theta} & f_d + f_{dd} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2.332 & -0.0893 \\ -0.0893 & 1.0390 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix} = 0$$

$$B_1: \quad 1.0702(f_d - f_{dd}) = \lambda$$

هذه هي نهاية التحليل التماثلي ، ومن ثّم تصبح المسألة حسابية وتحتاج الى استعمال الحاسبة الالكترونية .

لاتعد المسألة الحسابية موضوعاً مناسباً للشرح هنا ، لكن بعض الملاحظات القليلة عنّها قد تكون مناسبة . من المفيد عملياًحساب ثوابت القوة من الترددات الملاحظة ، ولكن ، بصورة عامة ، لايمكن الحصول على العلاقات التحليلية لثوابت القوة كدوال واضحة للترددات والحدود الهندسية . والطريقة الفعالة لحساب ثوابت القوة من الترددات تتم باستعمال طريقة التكرار ، التي تجرى باستخدام الحاسبة الالكترونية .

ولعمل ذلك ، ينقى تجمع مبدئي لثوابث قوة مفترضةبتقريبات متعاقبة حتى يتم الحصول على التجمع الذي يعطي الترددات المحسوبة في توافق جيد مع الترددات الملاحظة .

تكمن المشكلة الاضافية في حساب ثوابت القوة في ان – تمثل جزيئة الماء الحالة الحالية التي تمت معاملتها هنا – مجال القوة الذي يشتمل على ثوابت التداخل الاساس ، اضافة الى ثوابت الامتداد والانحناء ، يمتلك ثوابت اكثر ينبغي حسابها مما يوجد للترددات الاساسية من اكثر الطرق العملية العامة التي تتماشى مع هذه المشكلة قياس الترددات في الجزيئات المعوضة نظائرياً ، اذ تهيىء بذلك تجمعات جديدة من

المعادلات المشتملة على ترددات مختلفة وبعض عناصر مصفوفة G المختلفة ، وبثوابت القوة نفسها . للجزيئات الخفيفة التي يمكن ان تلاحظ في الطور الغازي ، تهيىء تأثيرات الانحراف من المركز (centrifugal distortion) مصدراً اخر لقيم ثوابت القوة .

10.6 _ قواعد الاختيار لانتقالات التذبذبات الاساسية .

يمكن كتابة الدوال الموجية للاشكال الاعتيادية بأبسط الطرق الممكنة باستعمال الاحداثيات الاعتيادية على شكل متغيرات (variables) . وكما هو مبين في معظم كتب ميكانيك الكم الاولي . تمتلك هذه الدوال الموجية . بافتراض كون التذبذبات متوافقة (تمثل الطاقة الكامنة دالة مربع احداثي الازاحة فقط) . الشكل الآتـــي :

$$\psi_i(n) = N_i e^{-(\alpha_i/2)\xi_i^2} H_n(\sqrt{\alpha_i}\,\xi_i) \qquad (10.6\text{-}1)$$

اذ يمثل N_i ثابت التعديل . $\alpha_i = 2\pi\nu_i/h$ (تمثل ν_i تردد الشكل الاعتيادي في التسلسل i) ويمثل H_n متعدد حدود هيرمت ذو الرتبة n وتمثل ξ_i التسلسل للاحداثي الاعتيادي معبراً عنه بشكل SALC لاحداثيات الازاحة الداخلية ، ويمثل العدد n عدد الكم التذبذبي . يكون صفراً في حالة الاستقرار و 1 في حالـــة التهيج الاولى . وهكذا . تكون الحدود المتعددة الاولى لهيــرمت ، $H_n(x)$. كالآتي :

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1 & H_1(x) &= 2x \\ H_2(x) &= 4x^2 - 2 & H_3(x) &= 8x^3 - 12x \end{aligned} \qquad (10.6\text{-}2)$$

وكما هو مبين في الفقرة (1 - 5) ينبغي ان تكوّن الدوال الموجية القواعد لتمثيلات المجموعة التماثلية غير المختزلة في الجزيئة . ويصح الشيء نفسه . بالطبع . لجميع انواع الدوال الموجية . التذبذبية والدورانية والالكترونية . وغيرها . لنلاحظ الان التمثيلات التي تنتج عن الدوال الموجية التذبذبية للاشكال الاعتيادية . وبادخال $H_0(\sqrt{\alpha_i}\,\xi_i)$ في معادلة (10.6-1) نحصل على :

$$\psi_i(0) = N_i e^{-(\alpha_i/2)\xi_i^2}$$

وحين تمثل ξ_i تذبذبا غير منحل ، تعمل جميع عمليات التماثل على تغييره الى ± 1 في نفسه ، ومن هنا لاتتغير ξ_i^2 في العمليات التماثلية جميعاً . وهكذا ، لاتتغير $\psi_i(0)$ تحت العمليات التماثلية جميعها وتكوّن القاعدة للتمثيل المتماثل كلياً فـي المجموعة واذا كانت ξ_i احداثياً اعتيادياً يصف أحد تجمعات التذبذبات المنحلة ، فان أية عملية تماثلية تغيره الى ± 1 في نفسه أوالى اتحاد خطي لجميع اعضاء التجمع (انظر :

الفقرة 10.2). لنفترض ان ξ_a و ξ_b هما احداثيان تذبذبيان لزوج من التذبذبات المنحلة وان عملية تماثلية ما ، R ، تعمل على ξ_a ولها التأثير :

$$\hat{R}\xi_a = \xi'_a = r_a \xi_a + r_b \xi_b$$

فاذا جعل كل من ξ_a و ξ_b معدلاً ، تكون r_a و r_b بحيث انه يجب جعل ξ'_a معدلة ايضاً . ومن ثمّ نحصل ، لكون الاحداثيات الاعتيادية متعامدة ومعدلة ، على :

$$\xi_a{}^2 = 1, \qquad \xi'^2_a = 1.$$

وهكذا ، لاتتغيّر $\psi_i(0)$ بالنسبة لجميع العمليات التماثلية ، في الحالة المعدلة ايضاً . لذلك ، يمكن ان نعرّف القواعد المهمة الآتية :

تكون جميع الدوال الموجية للتذبذبات الاعتيادية في حالات استقرارها ، $\psi_i(0)$، قواعد للتمثيل المتماثل كلياً لمجموعة النقطة في الجزيئة .

ولحالات التذبذب المهيجة ، $\psi_i(n)$ ، تكون الدوال الموجية نواتج الدالة الاسية نفسها مثل حالة الاستقرار التي لوحظت دائماً متماثلة كلياً ، ومتعدد حدود هيرمت في التسلسل n . لذلك تمتلك $\psi_i(n)$ تماثل متعدد حدود هيرمت في التسلسل n .

ولحالة التهيج الاولى ، نجد بعد ذلك انالدالة الموجية ، $\psi_i(1)$ ، التماثل نفسه كما للدالة ξ_i : ولحالة التهيج الثانيةتماثل $\xi_i{}^2$ ، وهذا يعني انها متماثلة كلياً .

لنأخذ جزيئة ذات العدد k من الاشكال الاعتيادية للتذبذب. تكون لكل شكل من هذه الاشكال ، في اي وقت ، حالة كم معينة ؛ والدالة الموجية للشكل في التسلسل i في حالة التسلسل n هي $\psi_i(n_i)$. وقد يستعمل للدالة الموجية التذبذبية الجزيئية الكلية ، ψ_v ، ناتج الدالة $\psi_i(n_i)$ لان المتغيرات في كل من ξ_i تكون غير معتمدة خطياً . وهكذا ، يمكن كتابة :

$$\psi_v = \psi_1(n_1) \cdot \psi_2(n_2) \cdot \psi_3(n_3) \ldots\ldots \psi_k(n_k) \qquad (10.6\text{-}3)$$

وعندما يساوي كل من n_i صفراً ، تكون الجزيئة في حالة استقرارها التذبذبية . فاذا امتصت اشعة يتهيج بها الشكل الاعتيادي في التسلسل i الى حالة ذات $n_i = 1$ في حين تبقى الاشكال الاعتيادية الباقية$k - 1$ في حالاتها الواطئة $(n = 0)$ ، يقال انه حدث للجزيئة انتقال اساس للتذبذب الاعتيادي في التسلسل i .وتسمى انتقالات k المختلفة لهذا النوع بالاساسات (*fundamental*) للجزيئة .

ولما كانت الانتقالات الاساس تعطي عموماً حزم امتصاص تحت الحمراء (infrared absorption bands) وخطوط رامان (Raman lines) التي تكون اكثر شدة في الاقل بدرجة واحدة من السعه كثر من اي نوع آخر من الانتقال* . وهي ذات اهمية اكبر لكننا سنتعامل هنا مع الاساسات . ويمكن الحصول على قواعد الاختيار للانواع الاخرى من الانتقال بمناقشات من النوع الذي سيستعمل . لكن القاريء يجب ان يكون حذراً من ناحية الاشكال المنحلة حيث تظهر في الغالب تعقيدات صعبة* .

وللانتقال الاساس للشكل الاعتيادي في التسلسل j . يمكن ان نكتب

$$\prod_i \psi_i(0) \to \psi_j(1) \prod_{i \neq j} \psi_i(0)$$

و باختصار الدوال الموجية التذبذبية الجزيئية الكلية في حالتي الاستقرار والتهيج بالرموز ψ_v^0 و ψ_v^j ، على التوالي . يصبح بالامكان كتابة :

$$\psi_v^0 \to \psi_v^j$$

لحدوث الانتقال الاساس بامتصاص الاشعة ثنائية القطب تحت الحمراء (انظر الفقرة 5.3) من الضروري ان يكون واحد او اكثر من التكاملات الاتية لايساوي صفراً .

$$\int \psi_v^0 x \psi_v^j \, d\tau$$

$$\int \psi_v^0 y \psi_v^j \, d\tau$$

$$\int \psi_v^0 z \psi_v^j \, d\tau$$

---

* اذا تهيجت جزيئة واحدة لوحدها بصورة ثنائية ، يسمى هذا الانتقال بالحزمة التوافقية الاولى *first overtone* للاساس ؛ واذا نهيج شكل واحد لوحده بصورة ثلاثية ، يسمى ذلك بالحزمة التوافقية الثلاثية ، وهكذا . وتسمى الانتقالات التي يتهيج فيها اثنان او اكثر من الاشكال في آن واحد (بوحدة واحدة او اكثر لكل منها) بالنغمات المتحدة (*combination tones*) واذا امتلكت الجزيئة مبدئياً واحداً او اكثر من الاساسات في حالة التهيج $(n > 0)$ ، تسمى اية انتقالات تحدث لها بالانتقالات الحارة (*hot transitions*) .

* للتفصيلات بالنسبة لقواعد الاختيار للانواع الاخرى من الانتقالات ينبغي الاستعانة بكتاب **Molecular vibration by wilson , Decius & Cross** وخاصة الصفحات 151 – 155 ، حيث تعامل التعقيدات الناتجة بسبب الانحلال

يشير x, y, z في هذه التكاملات الى ترتيب الموجه الكهربائي المتذبذب للاشعة نسبة الى النظام الاحداثي الديكارتي الثابت في الجزيئة .

والان . باستعمال النتائج المبنية في الفقرة (5.3) ، من السهولة بمكان ايجاد ما اذا كانت هذه التكاملات تختفي أولاً . لما كانت $\psi_v{}^0$ تعود الى التمثيل المتماثل كلياً ، وجب ان تعود الاحداثيات x ، y او z الى التمثيل نفسه لاجل ان يحتوي ناتجها المباشر على التماثل المتماثل كلياً . على حين قد يحتوي التمثيل المعطى بالتكامل الكلي ، على التمثيل المتماثل كلياً . ونظراً لوجوب امتلاك $\psi_i(1)$ التماثل نفسه مثل الاحداثي الاعتياد ي ξ_j في التسلسل j . ونظراً لان جميع الدوال الموجية الاخرى $\psi_i(0)$ متماثلة كلياً . تعود $\psi_v{}^j$ الى التمثيل نفسه مثل الشكل الاعتيادي الذي يحدث لـه الانتقال الاساس .

وهكذا نحصل على القاعدة الاتية البسيطة جداً لنشاط الاساسات في امتصاص الاشعة تحت الحمراء :

يكون الاساس من نوع تحت الحمراء نشطاً (اي انه يعطي حزمة امتصاص) اذا كان الشكل الاعتيادي المهيج يعود الى التمثيل نفسه لاحداثي واحد اوعدة احداثيات ديكارتية .

وبالطبع ، تبين جداول الخاصية التمثيلات التي تعود اليها الاحداثيات الديكارتية ، وهكذا يمكن استخدام هذه القاعدة بكل سهولة .

ولانتشار رامان (Raman scattering) ، من الضروري ان يكون احد التكاملات من النوع $\int \psi_v{}^0 P \psi_v{}^j \, d\tau$ لايساوي صفراً تمثل P في هذه التكاملات احدى الدوال الرباعية للاحداثيات الديكارتية ، مثل $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx,$ جميعها مبينة (ببساطة اوبشكل متحد مثل $x^2 - y^2$) مقابل التمثيلات التي تنتجها في جداول الخاصية . تعد P's هذه مكونات لشدة الاستقطاب . ويعني احتياج كـون التكاملات في اعلاه لاتساوي صفراً فيزياوياً وجوب وجود تغير في استقطاب الجزيئة عند حدوث الانتقال . وللسبب نفسه تماماً كما هومستعمل في اعلاه بالنسبة لامتصاص الاشعة تحت الحمراء ، نحصل على القاعدة البسيطة الاتيةلنشاط رامان بالنسبة للاساسات .

يكون الانتقال الاساس رامان نشطاً (يعطي ازاحة رامان) اذا كان الشكل الاعتيادي المشترك يعود الى التمثيل نفسه مثل واحد اواكثر من مكونات شدة الاستقطاب في الجزيئة .

ويمكن توضيح هذه القواعد باستخدام ايون الكاربونات. يلاحظ في جدول خاصية D_{3h} ان (x, y) يكون القاعدة لتمثيل E' و z لتمثيل A''_2 . ويلاحظ في مكونات شدة الاستقطاب أن واحداً او اكثر منها يعود الى التمثيلات A'_1, E', E'' وهكذا ، نحصل على قواعد الاختيار الاتية لاية جزيئة ذات تماثل D_{3h} .

A'_1, E'' : رامان نشط فقط

A''_2 : تحت الحمراء نشط فقط

E' : رامان وتحت الحمراء نشط

وفي حالة ايون الكاربونات الخاصة :

$\nu_1(A'_1)$: رامان فقط

$\nu_2(A''_2)$: تحت الحمراء فقط

$\nu_3(E'), \nu_4(E')$: رامان وتحت الحمراء

10.7 أمثلة توضيحية :

جزيئة AB_3 الهرمية :

يستعمل هذا النوع من الجزيئات لتوضيح جميع الطرق والتقنيات التي شرحت فيما سبق من هذا الفصل ، بضمنها وضع المعادلة الزمنية التذبذبية بطريقة مصفوفة F-G .

الانواع التماثلية للاشكال الاعتيادية : يوجد لهذه الجزيئة غير الخطية رباعية الذرة $3(4) - 6 = 6$ من التذبذبات الداخلية الحقيقية . وباستعمال التجمع من احداثيات الازاحة الديكارتية الثلاثة على كل ذرة ، نحصل على التمثيل الآتي لمجموعة C_{3v}

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ	12	0	2

اذ يمكن اختزاله لاعطاء

$$\Gamma = 3A_1 + A_2 + 4E$$

يبين جدول خاصية C_{3v} ان الانتقالات تعزى $A_1 + E$ وتفسيرالدورانات $A_2 + E$. وتترك للتذبذبات الداخلية الحقيقية .

$$2A_1 + 2E$$

قواعد الاختيار :

يبين جدول الخاصية ان تذبذبات A_1 وE تكون تحت الحمراء ورامان نشطة وهكذا . ينبغي على جميع الاشكال الاساسية الاربعة لمثل هذه الجزيئة ان تلاحظ في اطياف تحت الحمراء ورامان .

اسهامات الاحداثي الداخلي :

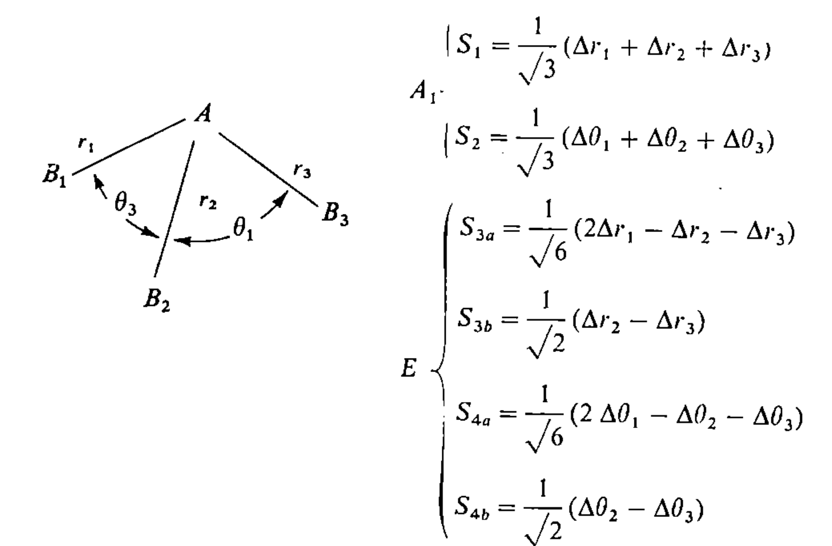
قد تعين طبيعة التذبذبات . بدلالة تغيرات الاحداثيات الداخلية ، باستعما' ثلاثة اطوال اصرة A-B وثلاث زوايا ABA على شكل احداثيات داخلية وفي هذه الحالة لايتم الحصول على نتائج زائفة اوفائضة ، لان جميع هذه الاحداثيات الداخلية الستة قد تتغير بصورة مستقلة . ومن السهولة ايجاد كون التمثيل Γ_{AB} المعطى بواسطة اطوال الآصرة والتمثيل Γ_δ المعطى بواسطة زوايا الآصرة . كالآتي :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
Γ_{AB}	3	0	1
Γ_δ	3	0	1

يتشابه التمثيلان ويختزل كل منهما الى $A_1 + E$. لذلك يتبع ان كلا من الاشكال الاعتيادية A_1 يشتمل على كل من امتداد الاصرة وتشويهات زوايا الآصرة ، فضلاً عن اشكال E .

مصفوفات F و G :

يبين المخطط في ادناه الاحداثيات الداخلية . لقد تم سابقاً في الفقرة 6.3 اشتقاق SALC's التي تكون الاحداثيات الداخلية لجزيئة AB_3 ، ويعاد اعطاؤها هنا :



$$A_1 \begin{cases} S_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3) \\ S_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(\Delta \theta_1 + \Delta \theta_2 + \Delta \theta_3) \end{cases}$$

$$E \begin{cases} S_{3a} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{3b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta r_2 - \Delta r_3) \\ S_{4a} = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\,\Delta \theta_1 - \Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \\ S_{4b} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Delta \theta_2 - \Delta \theta_3) \end{cases}$$

ينبغي ان يلاحـظ انه قد تم عنونة احداثيات الازاحة ومن ثم دمجها في الاحداثيات التماثلية من نوع بطريقة خاصة. وقد رتبت الزوايا بحيث ان θ_i يقابل r_i. يؤكد ذلك ان θ_i والتغير فيها . $\Delta\theta_i$ ، ترتبط بعناصر التماثل الجزيئية بالطريقة نفسها مثل r_i و Δr_i .من ثم ، عندما تكتب SALC's ، تشغل $\Delta\theta_i$ و Δr_i مواقع مطابقة في العلاقات . ومالم يجر ذلك ، تكون التجزئة التماثلية عديمة الفائدة .

يمكن الآن كتابة مصفوفة U . وفي عمل ذلك ، توضع الانواع المطابقة لاحداثيات E التماثلية ، S_{3a}, S_{4a} و S_{3b}, S_{4b} ، في الصفوف المتعاقبة . وتكون مصفوفة U كالآتي :

	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3
S_1	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	0	0	0
S_2	0	0	0	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$	$1/\sqrt{3}$
S_{3a}	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	0	0	0
S_{4a}	0	0	0	$2/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$	$-1/\sqrt{6}$
S_{3b}	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	0	0	0
S_{4b}	0	0	0	0	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$

وتكون مصفوفة f التي تبنيناها في هذا التوضيح كالآتي :

	Δr_1	Δr_2	Δr_3	$\Delta\theta_1$	$\Delta\theta_2$	$\Delta\theta_3$
Δr_1	f_r	$f_{rr'}$	$f_{rr'}$	0	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$
Δr_2	$f_{rr'}$	f_r	$f_{rr'}$	$f_{r\theta}$	0	$f_{r\theta}$
Δr_3	$f_{rr'}$	$f_{rr'}$	f_r	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	0
$\Delta\theta_1$	0	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	f_θ	0	0
$\Delta\theta_2$	$f_{r\theta}$	0	$f_{r\theta}$	0	f_θ	0
$\Delta\theta_3$	$f_{r\theta}$	$f_{r\theta}$	0	0	0	f_θ

قد يلاحظ ان مصفوفة **f** الكاملة (اي المصفوفة غير المحتوية على أصفار) تمتلك ستة ثوابت قوة مختلفة : $f_r, f_{rr'}, f_\theta, f_{r\theta}, f_{r\theta'}, f_{\theta\theta'}$. يشير الثابتان الاخيران اللذان حذفا الى التداخل بين Δr_i و $\Delta\theta_i$ (التداخل بين امتداد الآصرة وتشويه الزاوية التي لاتعود اليها الآصرة) والتداخل بين زاويتين مشوهتين ، على التوالي . ونظراً لوجود اربعة ترددات اساسية فقط ، يستحيل الحل بالنسبة لجميع ثوابت القوة الستة باستعمال قيم نوعية نظيرية واحدة فقط . وفي هذه الحالة ، يوجد ثابتا قوة يظهران بأنهما صغيران وأقل اهمية من الثوابت الاخرى ، وقد أهملا من البداية ، وهكذا ، يصبح من المحتمل توفر القيم التجريبية الكافية لثوابت القوة الباقية .

وبأستخدام مصفوفتي U و f المبينتين في أعلاه . نجد

$$
\mathbf{F} = \mathbf{U f U'} = \left[\begin{array}{cc|cc|cc}
f_r + 2f_{rr'} & 2f_{r\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
2f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & f_r - f_{rr'} & -f_{r\theta} & 0 & 0 \\
0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta & 0 & 0 \\
\hline
0 & 0 & 0 & 0 & f_r - f_{rr'} & -f_{r\theta} \\
0 & 0 & 0 & 0 & -f_{r\theta} & f_\theta
\end{array}\right] ,
$$

المتجمع الاول ، في اعلى اليسار يمثل شكلي A_1 ، ويمثل المتجمعان الباقيان المتشابهان مكونات a و b لاشكال E ، وهكذا . تحدث التجزئة الى معادلتين من الرتبة الثانية كما هومتوقع . واذا لم يتم اختيار وترتيب الاحداثيات الداخلية والاحداثيات التماثلية (SALC's) بحيث تتوافق تجمعات Δr_i و $\Delta\theta_i$ بصورة صحيحة ، كما هو مبين سابقاً ، فان تجزئة متجمع E 4×4 الى متجمعين متشابهين 2×2 لايكمل

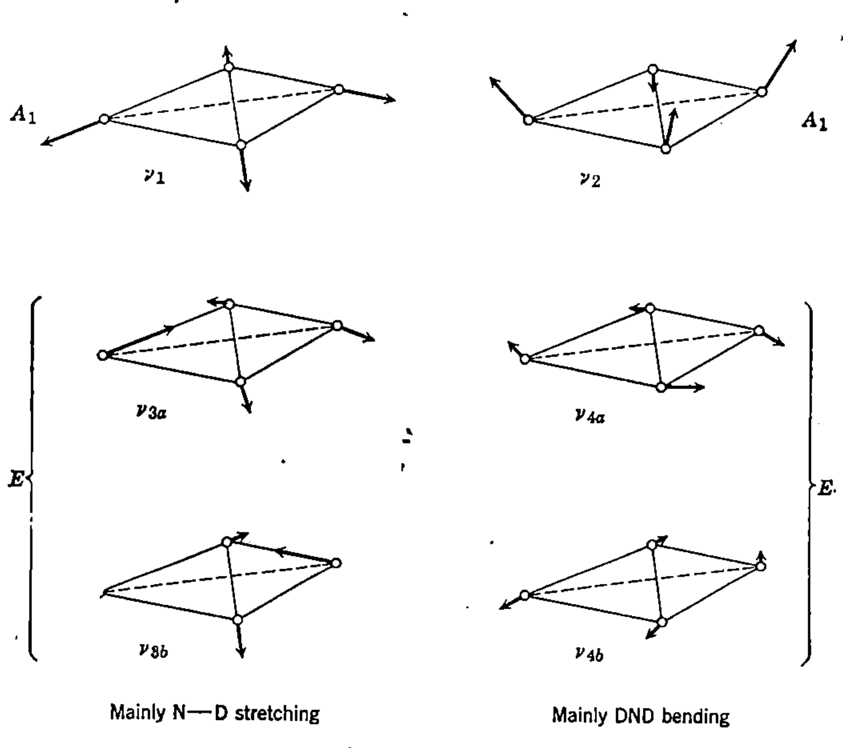
واخيراً ، يجب وضع مصفوفة G . وباستخدام الترقيم المعرف في الشكل AVIII.1 من الملحق واهمال العناصر التي ترتبط تماثلياً حول المحور القطري مع العناصر المعطاة . تكتب مصفوفة g كالآتي :

	r_1	r_2	r_3	θ_1	θ_2	θ_3
r_1	g_{rr}^2	$g_{rr'}^1$	$g_{rr'}^1$	$g_{r\theta}^1(2)$	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^2$
r_2		g_{rr}^2	$g_{rr'}^1$	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^1(2)$	$g_{r\theta}^2$
r_3			g_{rr}^2	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^2$	$g_{r\theta}^1(2)$
θ_1				$g_{\theta\theta}^3$	$g_{\theta\theta'}^2(1)$	$g_{\theta\theta'}^2(1)$
θ_2					$g_{\theta\theta}^3$	$g_{\theta\theta'}^2(1)$
θ_3						$g_{\theta\theta}^3$

من هذه المصفوفة نحصل على :

$$G = UgU' = \begin{bmatrix} g_{rr}^2 + 2g_{rr'}^1 & g_{r\theta}^1(2) + 2g_{r\theta}^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ g_{r\theta}^1(2) + 2g_{r\theta}^2 & g_{\theta\theta}^3 + 2g_{\theta\theta'}^2(1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{rr}^2 - g_{rr'}^1 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 & g_{\theta\theta}^3 - 2g_{\theta\theta'}^2(1) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{rr}^2 - g_{rr'}^1 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g_{r\theta}^1(2) - 2g_{r\theta}^2 & g_{\theta\theta}^3 - 2g_{\theta\theta'}^2(1) \end{bmatrix}$$

يمكن الان دمج مصفوفات F و G لتعطي معادلتين ثنائيتي البعد : واحدة لاشكال A_1 والاخرى لاشكال E . ولتوضيح ماتشابه هذه الاشكال في الحالة الحقيقية ، فانها مرسومة لجزيئة ND_3 في الشكل 10.10 . تعتمد هذه الرسوم على الحسابات (انظر Wilson ، Decius و Cross للتفصيل) التجريبية للترددات الملاحظة . تستخدم الجزيئة ND_3 بدلاً من NH_3 لكون اعتماد الكتلة المعكوس للقدرات التي تكون الموجهات على ذرة النتروجين في الامونيا صغيرة وغير عملية مقارنة بالموجهات على ذرات الهيدروجين .



شكل 10—10 التذبذبات الاعتيادية لجزيئة ND_3 .

مما ينبغي ملاحظته ان واحداً لكل من اشكال A_1 و E يشتمل على امتداد الآصرة النقي تقريباً ، على حين يشتمل كل من الاشكال الاخرى على انحناء الزاوية النقي تقريباً . تعد مثل هذه الوضعية شائعة وتجعل من السهل اعطاء تفسير وصفي للترددات الملاحظة حين تغير الجزيئات اواجزاء من الجزيئات (مثل CF_3 او CH_3) محيطها الكيميائي . يجب التأكيد على ان حدوث مثل هذه الانفصالات المناسبة نتيجة للقيم الخاصة للكتل وثوابت القوة ، وعموماً ليس من الضرورة وجود مثل هذا الانفصال « لاشكال الامتداد »

« واشكال الإنحناء » . وفي الغالب ، تشتمل الاشكال الاعتيادية على مزيج معقد لعدة احداثيات داخلية ، ففي هذه الحالة ، يكون الشرح البسيط للامتدادات والانحناءات النقية مربكاً تماماً .

$Trans\text{-}N_2F_2$:

تمتلك هذه الجزيئة البنية غير الخطية المستوية الآتية :

$$\ddot{N}=\underset{\cdot\cdot}{N}$$

F — N = N — F

وتعود الى مجموعة النقطة C_{2h} . ولما كانت جزيئة غير خطية رباعية الذرة ، باتت لهـــا $3(4) - 6 = 6$ درجة من الحرية الداخلية .

يعطي التجمع من موجهات الازاحة الديكارتية الاثني عشر للجزيئة الكلية التمثيل المختزل الاتي :

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ	12	0	0	4

اذ يمكن ان يختزل بالطريقة الاتية

$$\Gamma = 4A_g + 2B_g + 2A_u + 4B_u$$

يبين البحث في جدول الخاصية ان الانتقال والدوران يوسع التمثيلات $A_g + 2B_g + A_u + 2B_u$. وبحذف ذلك من العدد الكلي المكون Γ ، تبقى القائمة الاتية من التمثيلات الموسعة بواسطة التذبذبات الاعتيادية الحقيقية :

$$3A_g + A_u + 2B_u$$

يتم الحصول على قواعد اختيار اساسات هذه الاشكال ، في الحال ، من الاعمدة على جهة اليمين لجدول الخاصية ، وهي

تحت الحمراء نشط : A_u, B_u

رامان نشط : A_g

يمكن تعيين طبيعة هذه التذبذبات الستة بدلالة الاسهامات التي يعملها كل منها بواسطة الاحداثيات الداخلية المختلفة .

يلاحظ اولاً وجوب اشتمال تذبذبات A_g و B_u على الحركات فقط خلال المستوي الجزيئي . لكون خاصيات تمثيلات A_g و B_u لعملية σ_h موجبة . ويشتمل تذبذب A_u على تشويه خارج المستوي لكون خاصية A_u لعملية σ_h سالبة .وهكذا . يمكن وصف الشكل الاعتيادي لتماثل A_u بانه تشويه خارج المستوي . ولمعاملة التذبذبات الخمسة الباقية داخل المستوي تحتاج الى تجمع من خمسة احداثيات داخلية يتم اختيارها بحيث قد تحدث التغيرات فيها كليا خلال المستوي الجزيئي . يتكون التجمع المناسب الذي يعود الى التآصرفي الجزيئة من مسافتي N—F وزاويتين من NNF ومسافة N=N .

لقد وجد ان مسافتي N—F تكونان القاعدة للتمثيل Γ_{NF} والزاويتان من NNF للتمثيل Γ_{NNF} ومسافة N=N للتمثيل Γ_{NN} . التي يعطى كل منها في ادناه :

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h
Γ_{NF}	2	0	0	2
Γ_{NNF}	2	0	0	2
Γ_{NN}	1	1	1	1

ومن ثم يسهل بيان ان :

$$\Gamma_{NF} = A_g + B_u$$
$$\Gamma_{NNF} = A_g + B_u$$
$$\Gamma_{NN} = A_g$$

لذلك يتبع كون تذبذبات رامان النشطة الثلاثة (A_g) مركبة من امتداد N—F المتماثل وانحناء NNF المتماثل وامتداد N=N المتماثل ، وتعتمد كل من الكميات النسبية المشتركة في كل شكل اعتيادي على القيم الحقيقية لثوابت القوة وعلى الكتل الذرية. وبصورة متشابهة ، يشتمل تذبذبا B_u في المنطقة تحت الحمراء على امتداد N—F غير المتماثل وانحناء زاوية NNF. مرة اخرى ، تعتمد نسبة كل من هذه التذبذبات في الاشكال الاعتيادية على ثوابت القوة والكتل الذرية .

جزيئات رباعي السطوح ، مثل الميثان :

تمتلك مثل هذه الجزيئات تماثل T_d . وكنوعية خماسية الذرة غير خطية لها $3(5) - 6 = 9$ درجة من الحرية الداخلية .

يكون التجمع من موجهات الازاحة الديكارتية الخمس عشرة القاعدة للتمثيـــل الاتي :

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ	15	0	-1	-1	3

الذي يختزل كالاتي :

$$\Gamma = A_1 + E + T_1 + 3T_2$$

يبين جدول الخاصية ان الدورانات تتحول بشكل T_1 والانتقالات بشكل T_2 ، لذلك تكون انواع تماثل التذبذبات الحقيقية ، كالاتي

$$A_1, E, 2T_2$$

كذلك يبين جدول الخاصية كون نشاطات هذه الاساسات كالاتي :

رامان فقط : A_1 و E

تحت الحمراء ورامان : T_2

ولايجاد اسهامات الاحداثيات الداخلية واطوال آصرة C-H وزوايا HCH لهذه الاشكال التذبذبية ، يستخدم اولا تجمع من اربع اطوال لآصرة C—H قاعدة للتمثيل . وصولا الى Γ_{CH} المبين في ادناه

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$
Γ_{CH}	4	1	0	0	2
Γ_{HCH}	6	0	2	0	2

وفد وجد ان ذلك يختزل بسهولة كالاتي :

$$\Gamma_{CH} = A_1 + T_2$$

بصورة متشابهة ، يمكن استخدام الزوايا الست مابين الاواصر لاعطاء التمثيل والحصول على Γ_{HCH} ، الذي يختزل كالاتي :

$$\Gamma_{HCH} = A_1 + E + T_2$$

ينبغي ان يلاحظ ان الابعاد الكلية لهذين التمثيلين . عشرة . هو عدد فيه زيادة عن العدد الصحيح . وخاصة . ان هناك تمثيلا اضافيا من A_1 . ومن السهولة ايجاد ان التمثيل الزائف او الفائض هو الذي يوجد في Γ_{HCH} . ومع انه يمكن لجميع مسافات C—H الاربع التغير بصورة مستقلة . يستحيل لجميع الزوايا الستة التغير بهذه الطريقة . فاذا تم تغيير خمس منها اختياريا . فان تغير السادسة يثبت اوتوماتيكيا . ولتذبذب A_1 . ينبغي على جميع الزوايا الست التغير بالطريقة نفسها وفي الوقت نفسه (اي ان جميعها تزداد او تقل) . ومن الواضح ان ذلك مستحيل . لذلك . نحصل على النتائج في ان تذبذب A_1 لجزيئة الميثان يتكون بصورة نقية من امتداد C—H ويتكون تذبذب E بصورة نقية من تشويهات زاوية HCH. على حين يسهم كل من امتداد الآصرة وانحناء الزاوية في كل من التذبذبات الاعتيادية لتماثل T_2 .

الجزيئات ثمانية السطوح ، مثل SF_6 :

تعود مثل هذه الجزيئات الى مجموعة النقطة O_h . وتمتلك $3(7) - 6 = 15$ درجة من الحرية الداخلية . وتعطي موجهات الازاحة الديكارتية التمثيل Γ المبين في الجدول في ادناه :

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
Γ	21	0	−1	3	−3	−3	−1	0	5	3
Γ_{SF} ,	6	0	0	2	2	0	0	0	4	2
Γ_{FSF}	12	0	2	0	0	0	0	0	4	2

يختزل التمثيل كالاتي :

$$\Gamma = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}$$

يبين جدول الخاصية ان الدورانات والانتقالات تعود ، على التوالي . الى تمثيلات T_{1g} و T_{1u}. وبعد حذف هذه التمثيلات . نحصل على القائمة الاتيه من الاشكال الاعتيادية الحقيقية . مجمعة بحسب نشاطات اساساتها :

تحت الحمـــراء نشط : $2T_{1u}$

رامان نشط : A_{1g}, E_g, T_{2g}

غير نشط : [illegible]

نصادف هنا لاول مرة حدوث التذبذب الاعتيادي غير النشط كليا بشكل اساس لاتعد هذه الظاهرة شائعة لكنها تصادف احيانا في الجـزيئات المتماثلة نســــبيـــا

لقد اعطينا ايضا في الجدول في اعلاه التمثيلات الناتجه عن التجمع من اواصر S-F الست . Γ_{SF} . والتجمع من زوايا FSF الاثني عشر . Γ_{FSF} . يمكن اختزال هذه التمثيلات كالاتي :

$$\Gamma_{SF} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$
$$\Gamma_{FSF} = A_{1g} + E_g + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

من الواضح هنا وجود بعض التمثيلات الفائضة . ولما كانت احداثيات S—F مستقلة كليا .وجب أن يكون الفائض كليا في Γ_{FSF} (انظر الشرح السابق لجزيئة الميثـــان) . وبمقارنة العدد الكلي من Γ_{SF} و Γ_{FSF} مع القائمة الصحيحة للاشكال الداخلية الحقيقية . يلاحظ ان تمثيلات A_{1g} و E_g الموجودة في Γ_{FSF} هي التمثيلات الزائفة . وهكذا . يستنتج ان كلا من شكلي T_{1u} يشتمل على اتحاد امتداد الاصرة وتشوه الزاوية . ويشتمل كل من اشكال A_{1g} و E_g على امتداد الاصرة فقط وتشتمل اشكال T_{2g} و T_{2u} تشوه الزاوية فقط .

10.8 بعض التأثيرات الخاصة المهمة :

قاعدة الاستثناء *The Exclusion Rule*

لنأخذ بنظر الاعتبار جزيئة تمتلك مركزا تماثليا . فعند قلب الاحداثيات الديكارتية x y او z خلال هذا المركز . يتحول الى نفسه السالبة . لذلك فان جميع التمثيلات الناتجة عن x . y او z او اي تجمع منها يجب ان يعود الى التمثيل u . ومن ناحية اخرى . لايغير الناتج الثنائي لاثنين من الاحداثيات الديكارتية ، مثل xy او z^2 . الاشارة الى الانقلاب لان كل احداثي يغير الاشارة بصورة منفصلة و $1 = -1 \times -1$.لذلك يتبع ان جميع النواتج الثنائية . التي تمثل مكونات شدة الاستقطاب . تعود الى تمثيلات g .

من هذه القواعد التي يمكن التحقق منها بالبحث في جداول الخاصية ، يستنتج ان في الجزيئات مركزية التماثل يمكن ان تكون اساسات الاشكال التي تعود الى تمثيلات g رامان نشطة وان اساسات الاشكال التي تعود الى تمثيلات u تحت الحمراء نشطة.كذلك يتضح وجوب صحة الشيء نفسه للانتقالات الاخرى اضافة الى الاساسات . لان السبب عام تماما .

وتعرف الطريقة الاخرى لبيان هذه النتيجة بما يسمى قاعدة الاستثناء . التي تعـــرف بالشكل الآتي :

«ليس في الجزيئة مركزية التماثل تذبذب نشط من نوع راما وتحت الحمراء ولايوجد تذبذب نشط من نوع تحت الحمراء ورامان »

يشار للقاريء الى الفقرة السابقة لملاحظة هذه القاعدة مبسطة بالمثالين *trans*-N_2F_2 وSF_6.

ريزونانس فيرمي **Fermi Resonance** :

تتعامل المعادلة الزمنية التذبذبية كما توضع عادة (مثل طريقة مصفوفة F–G) مع الاشكال الاساسية للتذبذب فقط . يتحكم بالعدد n من الاشكال الاساسية ذات التماثل المعين البعد $n \times n$ من العوامل المتجمعة المناسبة لمصفوفات F و G. وحين تكون $n \geq 2$ تعتمد ترددات الاشكال المختلفة داخليا على درجة تعين بواسطة عناصر المصفوفة خارج المحور القطري . لاتأخذ المعادلة الزمنية الاعتيادية بنظر الاعتبار الحـزم التوافقية او الاتحادات ولهذا تهمل اي تأثير لها على الاساسات . يكون هذا التقريب في معظم الحالات مقنعا جدا ، لكن هناك بعض الامثلة للتداخل القوي بين الحزمة التوافقية او الاتحاد مع الاساس ، اذ يحدث ذلك عندما يعطي تهيجان حالات بالتماثل نفسه . وتسمى ظاهرة التداخل ريزونانس فيرمي لان Enrico Fermi اول من عرفها ووضحها في الطيف التذبذبي لثنائي اوكسيد الكاربون .

يعد ريزونانس فيرمي مثالاً خاصاً للظاهرة العامة المسماة تداخل الترتيب التي تـم شرحها سابقاً مع الاطياف الالكترونية (الفقرة 168) . وفي الحالة الاخيرة يعطي كل من الترتيبين الالكترونيين المهيجين المختلفين حالات تمتزج وتتداخل بعضها مع البعض الآخر لتعطي حالتين حقيقيتين تشتمل كل منهما على اسهامات من كلا الترتيبين الالكترونيين . كذلك ، تكون طاقات الحالتين الحقيقيتين منفصلتين اكثر من الطاقات المحسوبة لكل من الترتيبات النقية . سنلاحظ الآن ان النوع نفسه من التداخل يشترك في ريزونانـس فيرمي .

لنفترض ان الترددات ν_i و ν_j و ν_k للانتقالات التذبذبية الاساسية الثلاثـة ترتبط كالآتي :

$$\nu_i + \nu_j \approx \nu_k$$

وتماثل حالة التهيج الثنائية

$$\Psi_{ij} = \psi_i(1)\psi_j(1) \prod_{l \neq i, j} \psi_l(0)$$

هو نفسه مثل حالة التهيج الاحادية .

$$\Psi_k = \psi_k(1) \prod_{l \neq k} \psi_l(0)$$

يصبح ذلك صحيحاً حين يحتوي تمثيل الناتج المباشر للاشكال الاعتيادية في التسلسل i و j على التمثيل غير المختزل الذي يكون الشكل الاعتيادي قاعدته في التسلسل k . ومن ثم ، تتداخل حالتا التهيج هذه بطريقة يمكن تمثيلها بالنوع الاعتيادي من المعادلة الزمنية :

$$\begin{vmatrix} (\nu_i + \nu_j) - \nu & W_{ij,k} \\ W_{ij,k} & \nu_k - \nu \end{vmatrix} = 0$$

اذ تمثل الجذور ν الترددات الحقيقية ، وتعطى سعة التداخلات بالعلاقة الآتية :

$$W_{ij,k} = \int \Psi_{ij} W \Psi_k \, d\tau$$

لايمتلك عامل التداخل . W ، قيمة الصفر لان التذبذبات غير متناسقة . وهي ايضاً متماثلة كلياً ، ولهذا السبب يجب ان تعود الحالتان ψ_{ij} و ψ_k ، الى التمثيل نفسه ليأخذ التكامل قيمة دقيقة .

من الواضح ان احد جذور المعادلة الزمنية يكون اكبر من $(\nu_i + \nu_j)$ او ν_k والآخر اقل منهما . وهذه نتيجة واضحة لطبيعة المعادلة الرباعية الممثلة بشكل المحددة . يجب البدء بالقيم القريبة من $(\nu_i + \nu_j)$ و ν_k ، وكلما كانت الجذور حقيقية انحرفت عن هذه القيم . وهكذا ، فان احد تأثيرات ريزونانس فيرمي واضحة في ازاحة الترددين المتوقعين بعيداً عن بعضهما .

كذلك ، لريزونانس فيرمي تأثير على شدات الانتقالين . تمتلك الانتقالات التوافقية او المتحدة اقل من عشر شدة الانتقالات الاساس ، ولهذا ، يؤدي التداخل بين Ψ_{ij} و Ψ_k الذي يؤثر في الطاقات الحقيقية الى دوال موجية جديدة تعد اتحادات خطية لهاتين الدالتين ، كما هو مبين ، بصورة عامة للمعادلات الزمنية في الفقرة 7.1 وهكذا ، سنصف حالة التهيج الحقيقية ذات الطاقة القريبة من $(\nu_i + \nu_j)$ بالدالة الموجية الآتية :

$$\Psi'_{ij} = N(\Psi_{ij} + x\Psi_k)$$

اذ يمثل N عامل التعديل و $x \leq 1$. في حين توصف حالة التهيج الحقيقية التـــي تكون طاقتها قريبة من ν_k بالدالة الموجية الآتية :

$$\Psi_k' = N(\Psi_k + x\Psi_{ij})$$

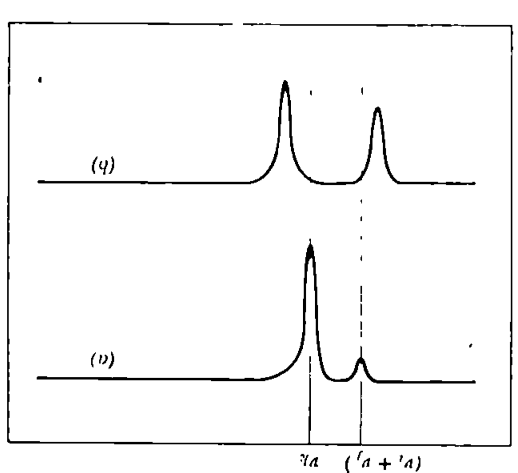
ولهذا . مع ان الانتقال من حالة الاستقرار . ψ_0 الى ψ_{ij} . يتطلب شدة واطئة ، تتناسب مع التكامل الصغير .

$$\int \Psi_0(x, y, z)\Psi_{ij}\, d\tau$$

وتمتلك حالة التهيج الحقيقية . Ψ_{ij}' . شدة تتناسب مع

$$\int \Psi_0(x, y, z)\Psi_{ij}\, d\tau + x \int \Psi_0(x, y, z)\Psi_k\, d\tau$$

اذ يجب ان يكون التكامل الثاني كبيراً لكون الانتقال $\Psi_0 \rightarrow \Psi_k$ شديداً . يأخـــذ الانتقال التوافقي الضعيف الشدة من الانتقال الاساس القوي لانه قريب منه ويمتلـــك حالة تهيج لها التماثل نفسه . وكلما كانت طاقات $(\nu_i + \nu_j)$ و ν_k متقاربـة ازداد ميل الشدة الكلية للاشتراك بالتساوي بينهما . يبين الشكل 10.11 هذه الوضعية بصورة تخطيطية .



شكل 10.11 (a) الطيف المتوقع للاتحاد $(\nu_i + \nu_j)$ والاساس ν_k في غياب ريزونانس فيرمي .
(b) الطيف الحقيقي عند انحراف الحزمتين واشتراكهما بالشدة نتيجة لريزونانس فيـــرمي

في الحالة الحقيقية لجزيئة ثنائي اوكسيد الكاربون ، التي تهيىء مثالاً جيداً ، تمتلك الانتقالات الاساسية الثلاثة الترددات 667 و1300 و 2350 سم . تمتلك الحزمـــة

التوافقية الاولى للتذبذب 667 ، ثنائية الانحلال ، التردد 1334 سم القريب جداً من تردد الاساس عند 1300 سم . والآن يمكن ان نبين ان حالة التهيج للاساس 1300 سم وأحد مكونات التمثيل الناتج عن حالة التهيج المتمثلة بالحزمة التوافقية للتذبذب 667 سم تعود الى التمثيل نفسه للمجموعة $D_{\infty h}$ ، ولهذا يحدث ريزونانس فيرمي . وهكذا ، تلاحظ في طيف رامان لثنائي اوكسيد الكاربون حزمتان قويتان عند 1285 و 1388 سم بدلاً من حزمة واحدة عند 1300 سم تقريباً .

يعمل هذا المثال ايضاً على تأكيد حدوث ريزونانس فيرمي في اطياف رامان اضافة الى الاطياف تحت الحمراء ، وكذلك ، لأجل التحديد ، تكتب في الحال تكاملات الشدة السابقة بشكل مناسب للنشاط الكهربائي ثنائي القطب في المنطقة تحت الحمراء. لقد شخص ريزونانس فيرمي بوضوح في جزيئات اخرى مختلفة حللت بدقة ، مثل CCl_4 و C_6H_6 و $CHCl_3$ ، وهو من دون شك يحدث غالباً في الجزيئات المعقدة جداً حيث تكون الفرصة كبيرة للتطابق المتقارب لواحد من الاتحادات العديدة لاشكال التردد الواطيء مع احد اساسات التردد ذا التماثل المناسب ، مع ذلك ،

ينبغي ان يلاحظ ان البحوث تنشر بسرعة وان التحليلات التذبذبية الاصطناعية للجزيئات المعقدة تظهر اتجاهاً دنيئاً لتطبيق « ريزونانس فيرمي » ، للتهرب من الصعوبات وعدم التطابق ، بدون وجود الاثبات الكافي .

تأثيرات الحالة الصلبة :

تتعرض تذبذبات الجزيئة الاحادية في الحالة الغازية لتحديدات التماثل فقط اعتماداً على تماثل النقطة فيها ، وقد اهتم هذا الفصل لحد الآن ، كلياً ، بشروط التماثل من ذلك النوع . واذ تستقر الجزيئة في البلورة تتعرض ، اساساً ، لتحديدات التماثل الناتجة عن محيطها البلوري . وللتعامل الكلي بدقة ، لايمكن معاملة الجزيئة على شكل كمية منفردة : وبدلاً من ذلك يجب تحليل الترتيب الكلي للجزيئات. وعلى اية حال ، يستحيل مثل هذا التقريب الدقيق لاسباب عملية ويصبح غير ضروري في معظم الاغراض ولهذا تجرى التقريبات بصورة معتدلة . يستخدم في الغالب مستويان من التقريب : (1) تقريب التماثل الجانبي ، و (2) تقريب المجال الرابط (يسمى احياناً مجموعة العامل ، factor group) . اما اولهما فبسيط الى درجة كبيرة ويكون في الغالب كافياً . ويفشل هذا التقريب في بعض الحالات ولهذا يجب تطبيق معالجة المجال الرابط سيوضح ويفسر الآن كل من هذين التقريبين .

تقريب التماثل الجانبي *Site Symmetry Approximation*

يفترض هذا التقريب ان التفاصيل الديناميكية لطبيعة التداخلات بين جزيئة واحدة والجزيئات المحيطة بها يمكن اهمالها . وتعامل الجزيئات المحيطة على شكل محيط ساكن يتميز بتماثله الملائم ، كمايلاحظ للجزيئة التي تشغل جانباً فيه .

وعلى العموم ، تمتلك الشبكة البلورية عناصر تماثلية مختلفة بعضها عن النوع نفسه الموجود في الجزيئات ، اي انها تنتج عمليات تماثلية لاتسبب انتقال مركزكتلة الجسم المطبقة عليه . وهكذا ، قد تكون النقطة المعينة في البلورة مركزاً للانقلاب ، فقد تقع على محورمناسب اوغيرمناسب اوانها تقع في مستوي الانعكاس . بالطبع ، قد يتقاطع العديد من عناصر التماثل هذه عند نقطة واحدة في الشبكة البلورية ، ويكون التجمع من جميع العمليات التي تمكنها عناصر التماثل من التقاطع عند مثل هذه النقطة في البلورة مجموعة النقطة التي يمكن ان تستخدم لتعيين التماثل الجانبي للجزيئة الواقع مركزكتلتها عند هذه النقطة . في البلورة الصلدة المرتبة ، يستحيل ان يكون التماثل الجانبي بهذا الشكل بحيث يحتوي على عناصرتماثل لاتعود الى الجزيئة الحرة* ، وبصورة عامة ، لايكون التماثل الجانبي اوطأ من التماثل الجزيئي . بمعنى آخر ، من بين عدد عناصر التماثل الموجودة في الجزيئة الحرة ، يتطابق بعض منها مع عناصر التماثل في الشبكة . ولاتعد عناصر التماثل للجزيئة الحرة التي لاتتطابق مع عناصر التماثل الملازمة لمحيط بلورتها جزءاً من التماثل الجانبي . وكقاعدة ، تفقد البلورة عناصر التماثل هذه عند دخولها البلورة ويجب معاملة سلوكها التذبذبي بدلالة التماثل الجانبي .بصورة عامة ، تكون مجموعة النقطة للتماثل الجانبي مجموعة ثانوية لمجموعة النقطة الجزيئية مع ان ، المجموعتين تكونان احياناً متشابهتين (مثل ايون $(SiF_6)^{2-}$ في الشكل المكعبي للمركب K_2SiF_6) .

---

* هناك بعض الاستثناءات الظاهرة ، ففي هاليدات الامونيوم التي تمتلك شبكة الملح الصخري ، تقع ايونات الامونيوم التي لاتمتلك مراكز تماثلية عند نقاط الشبكة حيث تصبح مراكز للانقلاب لعدم وجود ايونات الامونيوم . واعتماداً على الهاليد المعين ودرجة الحرارة ، تكون ايونات الامونيوم حرة الدوران ، بحيث يكون تماثل معدل الوقت مركزياً ، او/ لايونات امونيوم اخرى تقع عند جهات مختلفة ترتيبات مختلفة بحيث ، علماً بان اية جهة معينة ليست مركزية التماثل ، تظهر البلورة ككل بانها مركزية التماثل سنأخذ بنظر الاعتبار في هذا الشرح المختصر الحالات التي تكون فيها البلورة منظمة ولاتحتوي جزيئات دورانية .

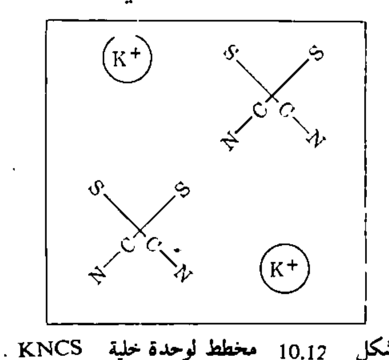
في حالات عديدة ، تشغل الجزيئات في البلورة مايسمى بالموقع العام في وحـدة الخلية (unit cell) . وهذا هو الموقع الذي لاتمر من خلالة عناصر التماثل غيـر الانتقالية .يكون التماثل الجانبي للجزيئة في الموقع العام هو C_1 (اي لاشيء) وتختفي جميع قواعد الاختبار والانحلالات للجزيئة تحت تماثلها الذاتي .

ينبغي ان يلاحظ ان الدرجة التي يتحرف اليها الطيف التذبذبي للجزيئة في الجانب ذي التماثل الواطيء بصورة ملاحظة عن سلوك الجزيئة الحرة المعتمد على القوة التي تتداخل بها مع محيطاتها في البلورة .ولا يمكن ان تدل دراسات التماثل لوحدها عن اي شيء حول ذلك ، وتتغير درجة الانحراف من حالة الى اخرى .وتعطي بعض الامثلة التي ستؤخذ بنظر الاعتبار قليلا من التوضيح لمقدار مثل هذه التأثيرات في هذه الحالات النموذجية .

وصفياً . تكون تأثيرات التماثل الجانبي الواطيء على نوعين عامين : (1) تغيرات في قواعد الاختيار ، و (2) انفصام الانحلالات . قد يكون التذبذب غير المنحل غير نشط في التماثل العالي للجزيئة الحرة لكنه نشط في واحد او اكثر من المجاميع الثانوية للجزيئة نفسها .فمثلاً ، لايكون شكل A'_1 لايون الكاربونات (امتداد C—O المتماثل كلياً ، الشكل 10.1) من نوع نشط تحت الحمراء تحت تماثل D_{3h} الكامل للايون .
يوجد المركب $CaCO_3$ على شكلين بلورين مختلفين . الكالسيت calcite والاركونيت aragonite .في اولهما ، يكون التماثل الجانبي لايون الكاربونات هو D_3 ، وفي الثاني C_s .يتضح من الاشارة الى جداول خاصيات هاتين المجموعتين ان الشكل المتماثل في D_3 مايزال من نوع تحت الحمراء غير نشط ، في حين تكـون التذبذبات المتماثلة في C_s من نوع تحت الحمراء نشطة . ويعد شكل امتداد C—O المتماثل في توافق مع هذه التوقعات(يعرف من طيف رامان لمحاليل الكاربونات) وهـو يلاحظ في الكالسيت لكنه يظهر ضعيفاً في الاركونيت .

كذلك ، توضح اشكال الكاربونات بصورة جيدة تأثير التماثل الجانبي الواطيء في انفصام الانحلالات . يرتبط تمثيل E' في مجموعة D_{3h} مع تمثيل E في D_3 ، لذلك ، يلاحظ في الكالسيت كل من ν_3 وν_4 (الشكل 10.1) على شكل حزم منفردة ولايوجد في مجموعة C_s تمثيلات ذات رتبة أكبر من 1 ، وهذا يعني ان التذبذبات المنحلة في ايون الكاربونات يجب ان تنفصم بواسطة التماثل الجانبي لمجموعة C_s في الاركونيت . ومايزال ν_3 يلاحظ على شكل حزمة منفردة ، ليشير الى كون قيمة الانفصام صغيرة جداً لتسمح بالتحليل او ان لذلك المكوّن شدة واطئة جداً ، لكن ν_4 ينفصم بصورة مميزة الى حزمتين منفصلتين بمقدار 14 سم$^{-1}$.

وهذا مثال آخر لتأثير التماثل الجانبي الواطيء في انفصام الانحلال . نأخذ بنظر الاعتبار ايون الثايوسيانات في KNCS يعّد ايون SCN^- خطياً ويمتلك في غياب التأثيرات المربكة بصورة أحد أشكاله الاعتيادية تذبذب انحناء منحل ثنائي . يوجد الانحلال في الايون المنعزل لان انحناء الجزيئة في اي مستو معين يحتوي على المحور الجزيئي مكافيء للانحناء في المستوي العمودي على المستوي الاول . على اية حال ، اذا كان التماثل الجانبي للايون في البلورة بحيث يكون هذان المستويان غير متكافئين . فليس من الضروري لترددات الانحناء في المستويين ان تكون متساوية . في الشكل (10.12) الذي يبين بنية KNCS . يمكن ان يلاحظ ان المستويات الموازية لمستوي الرسم غير مكافئة للمستويات العمودية على الرسم . في حين يعطي تذبذب الانحناء حزمة منفردة عند 470 سم$^{-1}$ في طيف الاشعة تحت الحمراء لايون NCS^- في المحلول . فان للمركب KNCS البلوري حزمتي امتصاص عند 470 و484 سم$^{-1}$.

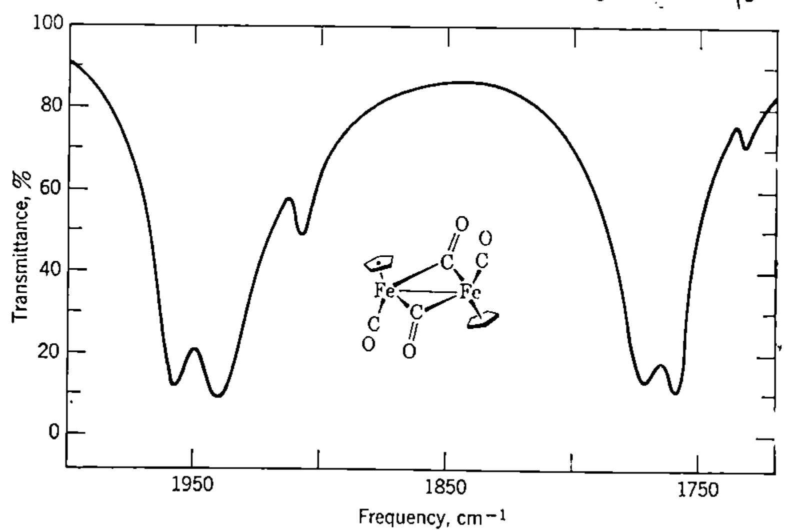


شكل 10.12 مخطط لوحدة خلية KNCS .

تقريب المجال الرابط :

يستحيل في بعض الحالات توضيح الملاحظات التجريبية بدلالة تقريب التماثل الجانبي حيث تعامل محيطات الجزيئة المعينة بشكل ساكن يهيء الشكل المتبلور من ايسومر ترانز للمركب $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ مثالاً واضحاً لذلك ، وهو يمتلك بنية مركزية التماثل ، ويبين الشكل (10.13) طيف الاشعة تحت الحمراء لهذا المركب . تمتلك جزيئة ترانز (هناك ايسومرات ى ايضا) تماثل C_{2h} الملازم عند اهمال الترتيب الدوراني لحلقات C_5H_5 ـ، محاور C_5 . ومع هذا الشكل المركزي للتماثل يتضح بصورة مباشرة ان اشكال امتد C—O الوحيدة من نوع تحت الحمراء نشطة ، تلك الناتجة من تذبذبات الازدواج مضاد التماثل للزوج النهائي والزوج الجسري .

تقع كل جزيئة في الحالة البلورية من $trans$- $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$ على مركز تماثل بلوري ، ويكون التماثل الجانبي C_i . وينبغي في هذا التماثل الجانبي ان يبقى صحيحاً امكانيةتصنيف جميع التذبذبات في الجزيئة بدقة على شكل متماثل ومضاد التماثل بالنسبة للانقلاب وان التذ بذبات مضادة التماثل هي التي تكون تحت الحمراء نشطة . لذلك بحسب تقريب التماثل الجانبي ، ينبغي ان يلاحظ في الطيف البلوري تذبذبا امتداد C—O مضادا التماثل . وكما يبين الشكل (10.13) ، تلاحظ اربع حزم امتداد لمجموعة C—O .



شكل 10.13 البنية وطيف الاشعة تحت الحمراء للايسومر $trans$-$[C_5H_5Fe(CO)_2]_2$
(الحزمتان الضعيفتان تابعتان لمجموعة ^{13}CO) .

يمكن توضيح ذلك بمعالجة التجمع الكلي من الجزيئات في وحدة الخليـــة (اثنان في هذه الحالة) على شكل وحدة التذبذب المعرض للتحديدات التماثلية والناتج من تماثل وحدة الخلية الكلي .وهكذا ، نحصل على مجموع من ثماني اواصر متذبذبة ، اربع جسرية واربع نهائية ، مرتبة في اربعة ازواج ، يرتبط اعضاء كل زوج بمركز التماثل الواقع بين الجزيئات .ويعطي كل زوج من المتذبذبات المرتبطة مركزياً شكل مزدوج متماثل ومضاد التماثل ، يكون الشكل مضاد التماثل تحت الحمراء نشطاً ، يوضح ذلك تخطيطياً لمجاميع CO الجسرية في الشكل 10.14 . يوجد خلال كل جزيئة اشكال متماثلة ومضادة التماثل $\nu_s, \nu_{as}, \nu'_s, \nu'_{as}$ اذ يمكن ان تزدوج بعد ذلك كالاتي :

$$\left.\begin{matrix} \nu_s + \nu_s' \\ \nu_{as} + \nu_{as}' \end{matrix}\right\} \quad \text{متماثل}$$

$$\left.\begin{matrix} \nu_s - \nu_s' \\ \nu_{as} - \nu_{as}' \end{matrix}\right\} \quad \text{مضاد التماثل}$$

تعد هذه الطريقة للتعبير عن الاشكال الكلية للزوج من الوحدات الجزيئية تقريبية ويفترض ان الازدواج الجزيئي الداخلي اكثر من الازدواج الجزيئي الخارجي .يعتمد الاختلاف في التردد بين الشكلين مضادي التماثل الناتجين في الزوج من الجزيئات على ثوابت قوة كل من التداخل الجزيئي الداخلي والخارجي intra- and intermolecular . من الواضح ان التفاصيل الجبرية معقدة قليلاً ، لكن فكرة الازدواج الجزيئي الداخلي المعرضة لتحديدات التماثل والمعتمدة على تماثل وحدة الخلية الكلي بسيطة وقوية .ان هذا التماثل المحدد للارتباط الجزيئي الداخلي في الاشكال التذبذبية الجزيئية هو الذي يسبب انفصامات المجال الرابط .

O=C • C=O

O=C • C=O

$\nu_s \longleftrightarrow \quad \longleftrightarrow$

$\nu_{as} \longleftrightarrow \quad \rightarrow\!\leftarrow$

$\longleftrightarrow \quad \longleftrightarrow \nu_s'$

$\rightarrow\!\leftarrow \quad \longleftrightarrow \nu_{as}'$

شكل 10.14 فوق : زوجان لمجاميع CO المركزية يرتبط كلاهما خلال كل زوج وبين الأزواج تشير الى مركز الانقلاب. تحت : اشكال التذبذب المتماثل ومضاد التماثل خلال كل زوج.

من المحتمل جداً فشل طريقة التماثل الجانبي في مثل هذه الحالة التي تم شرحها ، اذ تحتوي البلورة على جزيئات متعادلة تقع بالقرب من بعضها وتحتوي على متذبذبات عالية النشاط ثنائية القطب (تعد مجاميع CO من بين اقوى المتذبذبات النشطة ثنائية

القطب). تكون الايونات متعددة الذرات في البلورات العديدة من $CaCO_3$ والمركبات الايونية الاخرى منفصلة بعضها عن البعض الاخر بادخال الايونات المضادة ، ولما كانت تأثيرات المجال الرابط تعتمد على تداخلات مزدوج قطبي - مزدوج قطبي ، التي تتغير مع r^{-3}، تمثل r المسافة الفاصلة بين المزدوجات القطبية . فمن المعقول اهمال تلك التأثيرات التي تكون بمقدار 10 $سم^{-1}$ تقريباً للجزيئات المتجاورة . وحيث يكون الانفصال بمقدار 2-3 مرة اكبر :

$10/15\ cm = 10 \times 2.5^{-3}$ $سم^{-1}$ $= 0.7$ $سم^{-1}$ ، لوحظت بصورة عامة تأثيرات المجال الرابط في مركبات الكاربونيل الفلزية المتبلورة * .

يعد الشرح السابق لتأثيرات المجال الرابط اصطناعياً جداً ، من الناحية الرياضية . وتحتاج المعالجة الاكثر دقة بعض الشرح للمجاميع الفراغية ، التي لم تشرح في هذا الكتاب وينبغي للقارىء المهتم بالتفصيل الابعد مراجعة بحث Vetter و Hornig المبين في الملحق IX .

---

* انظر ، مثلا ، الى بحوث H. J. Buttery et al., *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 471

تمارين

10.1 اكتب الاحداثيات الداخلية للتذبذبات الخمسة داخل المستوي للجزيئة $trans$-N_2F_2 وبين بناء مصفوفات F و G .

10.2 يعَد البنزين مثالاً جيداً للجزيئة المهمة ذات التماثل العالي نسبياً (D_{6h}) .
(a) جد انواع التماثل للتذبذبات الحقيقية . (b) جد نشاطات كل نوع من التذبذب . (ج) صنف جميع التذبذبات داخل المستوي فيما اذا اشتملت على امتداد C—H او امتداد C—C او انحناء الزاوية. (د) التذبذبات المشتملة على انحناء الزاوية خارج المستوي ؟ (هـ) اشتق العلاقات القياسية للاحداثيات التماثلية في الاخير .

10.3 جد اطياف امتداد C—O المتوقعة في المنطقة تحت الحمراء ورامان لجزيئات سزوترانز $X_2M(CO)_4$ واشرح امكانية التمييز بين الايسومرين بواسطة اطياف تحت الحمراء لوحدها ورامان لوحدها وبواسطة كليهما .

القسم الثالث

الملاحق

الملحق I

مجاميع النقطة البلورية ، المساقط المجسمة والترقيم العالمي

Crystallographic Point Groups, Stereographic Projections, and International (Hermann-Maguin) Notation

مجاميع النقطة البلورية الأثنتان والثلاثون :

يمكن ان نبين ان الشبكات اللانهائية . حيث يكرر الترتيب بصورة لانهائيـــة بالانتقالات . تحتوي على المحاور الدورانية المناسبة الاتية : $C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_6$ ويمكن لمثل هذا الترتيب ان يمتلك مركزا للانقلاب وبين البحث المنظم ان هناك 32 اتحادا متميزا لهذه المحاور. اذتؤدي الى 32 مجموعة نقطة بلورية مبينة في الجدول AI.1 الذي يعطي في العمود الثاني الترقيم Schoenflies المستعمل في هذا الكتاب .

جدول *AI.1* مجاميع النقطة الاثنتان والثلاثون .

NUMBER	SCHOENFLIES SYMBOL	INTERNATIONAL SYMBOL	CRYSTAL SYSTEM
1	C_1	1	Triclinic
2	C_i	$\bar{1}$	
3	C_s	m	Monoclinic
4	C_2	2	
5	C_{2h}	$2/m$	
6	C_{2v}	mm	Orthorhombic
7	D_2	222	
8	D_{2h}	mmm	
9	C_4	4	Tetragonal
10	S_4	$\bar{4}$	
11	C_{4h}	$4/m$	
12	C_{4v}	$4mm$	
13	D_{2d}	$\bar{4}2m$	
14	D_4	422	
15	D_{4h}	$4/mmm$	

16	C_3	3	Rhombohedral
17	S_6	$\bar{3}$	
18	C_{3v}	$3m$	
19	D_3	32	
20	D_{3d}	$\bar{3}m$	
21	C_{3h}	$\bar{6}$	Hexagonal
22	C_6	6	
23	C_{6h}	$6/m$	
24	D_{3h}	$\bar{6}m2$	
25	C_{6v}	$6mm$	
26	D_6	622	
27	D_{6h}	$6/mmm$	
28	T	23	Cubic
29	T_h	$m3$	
30	T_d	$\bar{4}3m$	
31	O	432	
32	O_h	$m3m$	

الترقيم العالمي :

في نظام Schoenflies ،يمثل الدوران غير المناسب دوران – انعكاس ، اما في النظام العالمي الذي استعمله الباحثين في موضوع التبلور فان الدوران غير المناسب هو دوران – انقلاب .

يستخدم النظام العالمي الاعداد 1, 2, 3, 4, 6 لتمثيل محاور الدوران المناسبة ، C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 على التوالي ، وتوضع شارحة فوق العدد لتشير الى الدوران غير المناسب .وهكذا ، يوجد $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$.ومن الواضح $\bar{1} \equiv i$ ، مركز الانقلاب البسيط ، و $\bar{2} = C_2 \times i = i \times C_2 = \sigma_h$.والارقام الاخرى المكافئة لعناصر تماثل Schoenflies ، كالاتي :

$$\bar{3} = S_6, \quad \bar{4} = S_4, \quad \bar{6} = S_3$$

واخيراً ، يستخدم النظام العالمي الرمز m ليمثل المستوي المرآتي .فعند وجود مستو مرآتي ، m ، ومحور مناسب ، X ،هناك امكانيتان : (1) المستوي يحتوي على المحور : نكتب Xm . (2) المستوي المرآتي عمودي على المحور :

نكتب X/m .

يهدف الترقيم العالمي ليكون مجمعاً وغير فائض قدر الامكان . وفي معظم الحالات ، يكتب اقل عدد لازم من عناصر التماثل لتعيين مجموعة النقطة بصورة كاملة . فمثلاً ، يشار الى مجموعة C_{3v} ، التي تحتاج الى وجود محور ثلاثي المرة (3) وثلاثة مستويات تماثل عمودية ، بالرمز $3m$ فمن غير الضروري الاشارة بوضوح الى وجود الاثنين الآخرين من المستويات المرآتية . كذلك تكتب مجموعة D_{2h} بشكل mmm . ومن الضروري ان يوجد على طول خط التقاطع لكل زوج من المستويات محور ثنائي المرة ، ويكون الرمز الكامل كالآتي : $2/m, 2/m, 2/m$ ، لكن ذلك فائضاً ويبسط الى الرمز غير الفائض mmm . وفي حالتي C_{4v} و C_{6v} . يكون الرمزان الاعتياديان $4mm$ و $6mm$ فائضين في كون ان وجود مستو مرآتي واحد يتضمن وجود التجمع الكلي من المستويات الاربعة او الستة . وعلى اية حال ، يكرر الرمز m بسبب وجود نوعين من المستويات (انظر : الفقرة 3.7) . ينتج عنهما عمليات تقع في اصناف مختلفة .

توجد حالتان يحتمل ان يكون الترقيم العالمي فيهما غير مقنع كليا . وهما مجاميع T و D_3 ، المشار اليها بالاعداد 23 و 32 ، على التوالي .

يعطي الجدول AI.1 الرموز العالمية لكل من المجاميع التماثلية البلورية الاثنتين والثلاثين .

المساقط المجسمة :

يعّد استعمال المسقط المجسم من الطرق المناسبة لتصوير التماثل الممثل بمجموعة النقطة (اية مجموعة ، فيما اذا كانت من المجاميع البلورية الاثنتين والثلاثين اوغير ذلك) . تطبق هذه المساقط ، بصورة رئيسة على المجاميع البلورية ، ويبين الجدول AI.2 هذه المساقط للحالات الاثنتين والثلاثين .

تتمثل قواعد بناء هذه المساقط بالنقاط الآتية .

1 . يتم تخيّل نقاط مرتبة على كرة . تقطع الكرة مستوياً افقياً (الورقة) لتحدد دائرة يكون المحور الاساس عمودياً عليها . باستثناء الحالتين البسيطتين (1 و 1) تستخدم مثل هاتين الكرتين : واحدة لتبين عناصر التماثل نفسها والاخرى لتبين ترتيب النقاط على الكرة يتم الحصول عليها بشكل عمليات تماثلية تحيط نقطة بدائية ، عامة كلياً .

جدول *AI.2* – المساقط المجسمة لمجاميع النقطة البلورية الاثنتين والثلاثين .

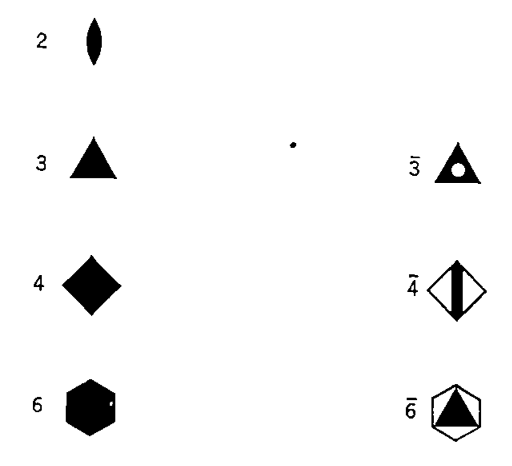
	Triclinic	Monoclinic (1st setting)	Tetragonal
X	1	2	4
$\bar{X}$ (even)	—	$m(=\bar{2})$	$\bar{4}$
X (even) plus center and $\bar{X}$ (odd)	$\bar{1}$	$2/m$	$4/m$
	Monoclinic (2nd setting)	**Orthorhombic**	
$X2$	2	222	422
Xm	m	$mm2$	$4mm$
$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)	—	—	$\bar{4}2m$
$X2$ or Xm plus center and $\bar{X}m$ (odd)	$2/m$	mmm	$4/mmm$

Trigonal	Hexagonal	Cubic	
3	6	23	X
—	$\bar{6}$	—	$\bar{X}$ (even)
$\bar{3}$	$6/m$	$m3$	X (even) plus center and $\bar{X}$ (odd)
32	622	432	$X2$
$3m$	$6mm$	—	Xm
—	$\bar{6}m2$	$\bar{4}3m$	$\bar{X}2$ (even) or $\bar{X}m$ (even)
$\bar{3}m$	$6/mmm$	$m3m$	$X2$ or Xm plus center and $\bar{X}m$ (odd)

2 يشار الى النقاط بالدوائر المظللة كلياً حين تقع على شبه الكرة العلوي وبالدوائر غير المظللة حين تقع على شبه الكرة السفلي . وتعني الدوائر المظللة داخل الدوائر غير المظللة ان هناك نقطتين تقعان على الخط العمودي نفسه .

3 . تمثل مستويات التماثل العمودية بالخطوط المستقيمة القاطعة للدائرة قطرياً . وتمثل المستويات المنحرفة (توجد في المجاميع المكعبية وحدها) بشكل خطوط منحنية هي مساقط خطوط تقاطعها مع سطح الكرة . واذا وجدت المستويات الافقية فلا تمثل مباشرة ، لكن وجودها يكون معروفاً لظهور جميع النقاط على الكرة بشكل دوائر مظللة داخل دوائر مفتوحة .

4 . تمثل المحاور المناسبة وغير المناسبة بالرموز الآتية :



يظهر رمز كل محور في الدائرة حين تكون نقاط تقاطع مع الكرة التي مسقطها على المستوي الافقي .

الملحق II

توسع المحددات ومعكوس المصفوفة

توسيع وتقييم المحددات :

تمثل المحددة ترتيباً مربعياً لاعداد .يسمى عدد الصفوف او الاعمدة برتبة ، n ، المحددة ، ويحتوي عدد كلي من العناصر n^2 .

تختلف المحددة عن المصفوفة في كونها كمية اتجاهية ، تعطى قيمتها بمجموع العدد $n!$ من النواتج المختلفة الحاوي كل منها على n من العناصر المختارة بحيث يمثل كل صف وكل عمود مرة واحدة ، ويسمى مجموع هذه النواتج بتوسع المحددة .من السهل بيان ان هناك عدد n من هذه النواتج .ولتكوين احدها ، نختار عنصراً من الصف الاول اذ يمكن ان يجرى ذلك بعدد n من الطرق .ولا يمكن اختيار عنصر من الصف الثاني من العمود الذي يعود اليه العنصر من الصف الاول ، ولهذا الاختيار ، هناك $n-1$ من الامكانيات .

ويمكن بعد ذلك اختيار عنصر من الصف الثالث بعدد $n-2$ من الطرق ، وهكذا . ولهذا يوجد $n(n-1)(n-2)(n-3)\cdots 2\cdot 1 = n!$ من الطرق المختلفة لتكوين الناتج .

اضافة لما تقدم ، يعطى كل ناتج اشارة + أو – ، اذ يعين اختيار الاشارة كالاتي : تكتب جميع العوامل بطريقة بحيث تكون اسس الصف (او العمود) متسلسلة وبحسب عدد المواقع المتقابلة (تبادل المتجاورات) اللازمة لوضع أسس العمود (او الصف) في ترتيب متسلسل .اذا كان هذا العدد زوجياً ، تكون الاشارة + واذا كان فرديا فان الاشارة – .لنأخذ الناتج الاتي الذي يمكن الحصول عليه من محددة من الرتبة الثالثة .

$$a_{31}a_{23}a_{12}$$

وبكتابة اسس الصف بالتسلسل ، يصبح

$$a_{12}a_{23}a_{31}$$

لوضع اسس العمود بالترتيب المتسلسل ينبغي اجراء تبادلين متعاقبين للعوامل المتجاورة .

$$a_{12}a_{23}a_{31} \longrightarrow a_{12}a_{31}a_{23}$$

$$a_{12}a_{31}a_{23} \longrightarrow a_{31}a_{12}a_{23}$$

لذلك يعطى هذا الناتج اشارة موجبة .

تعطى قيمة المحددة ، $|A|$ ، ذات الرتبة 2 ، كالاتي :

$$a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

والمحددة ذات الرتبة الثالثة كالاتي :

$$a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31}$$

يمكن بسهولة تذكر نتائج هاتين الحالتين اللتين تحدثان غالباً. يتم الحصول على الحدود الموجبة باختيار العناصر على طول الخطوط القطرية المارة من اعلى اليسار الى اسفل اليمين ، وتمثل الحدود السالبة نواتج العناصر على الخطوط المارة من اعلى اليمين الى اسفل اليسار. وللمحددات ذات الرتبة الرابعة والرتب الاعلى يزيد عدد النواتج 24 حين $n=4$ على العدد الذي يحسب بهذه الطريقة 8 حين ($n = 4$) . ويحتاج الى جهد اكبر لكتابة التوسيع الكامل للمحددة .

يمكن تقييم المحددات ذات الرتبة ≥ 4 بصورة مناسبة بطريقة التجزئة الى العوامل ويبين البحث في قائمة من ستة نواتج يمثل مجموعها الجبري محددة من الرتبة الثالثة يمكن اعادة كتابتها كالاتي :

$$a_{11}(a_{22}a_{33} - a_{23}a_{32}) + a_{12}(a_{23}a_{31} - a_{21}a_{33}) + a_{13}(a_{21}a_{32} - a_{22}a_{31})$$

يمثل كل من الحدود بين الاقواس الشكل الموسع للمحددة انجزمن عناصر المحددة الاصلية التي تبقى بعد استبعاد العناصر التي تعود الى الصف والعمود للعنصر في مقدمة القوس .تعطى اشارة موجبة اذا كان مجموع اسس العنصر قبله زوجياً واشارة سالبة اذا كان مجموع هذه الاسس فردياً .تسمى الحدود بين الاقواس العوامل المحللة للعناصر في مقدمة الاقواس .وهكذا ، تلاحظ امكانية تقييم المحددة من الرتبة الثالثة بايجاد مجموع النواتج لكل عنصر في الصف الاول مع عامله المحلل .

يبين الانعكاس البسيط امكانية ترتيب الحدود الستة في التوسيع بحيث تأخذ

مجموع النواتج لاي صنف اوعمود مع عواملها المخللة .فمثلاً . بأختيار العمود الثاني . يمكن كتابة :

$$a_{12}(a_{23}a_{31} - a_{21}a_{33}) + a_{22}(a_{11}a_{33} - a_{13}a_{31}) + a_{32}(a_{13}a_{21} - a_{11}a_{23})$$

وليس من الصعب ملاحظة امكانية اجراء العملية المشابهة للمحددة من اية رتبة . وهكذا بأستعمال A^{ij} ليمثل عامل تحليل a_{ij} ، يمكن كتابة

$$|A| = \sum_{\substack{i \\ \text{(for any } j)}} a_{ij} A^{ij} = \sum_{\substack{j \\ \text{(for any } i)}} a_{ij} A^{ij}$$

والميزة المهمة الاخرى لاية محددة هي اذا كان اي صفين اوعمودين متشابهين فان قيمة المحددة تساوي صفراً .ويمكن اثبات ذلك بسهولة : لنفترض ان الصفين في التسلسل p r متشابهان ، فلأي حد في التوسيع مثل

$$a_{l1} a_{m2} a_{n3} \cdots a_{pi} a_{rj} \cdots$$

يجب ان يوجد حد مشابه اخر باستثناء احتوائه على a_{ri} و a_{pj} .لنفترض ان اسس العمود مرتبة بالتسلسل في الحد المبين في اعلاه ، اي $p > r$، ونحتاج الى عدد x من المواقع المتقابلة لوضع أسس الصف في ترتيب متسلسل .فاذا اجري العدد x نفسه من المواقع المتقابله على الحد

$$a_{l1} a_{m2} a_{n3} \cdots a_{ri} a_{pj} \cdots$$

فما يزال ضرورياً عمل العدد $2(p - r - 1) + 1$ من المواقع المتقابلة الاضافية لوضع a_{ri} و a_{pj} في موقعيهما المناسبين ، ليصبح $x+2(p-r-1)+1$ من المواقع المتقابلة في جميعه وهكذا ، اذا كان x زوجياً ، وجب ان يكون $x + 2(p-r-1)+1$ فرد ياً ، وبالعكس .لذلك يتبع ازالة جميع الحدود في التوسيع بطريقة زوجية .ومن الواضح انه يمكن اعطاء مناقشة مشابهة اذا افترضنا عمودين متشابهين .

المصفوفة المجاورة *The Adjoint Matrix* :

قبل تعريف المصفوفة المجاورة ينبغي تعريف بديل المصفوفة .وهذه هي المصفوفة التي تمثل اعمدتها الصفوف ، وبالعكس ، للمصفوفة الاصلية .يمثل بديل المصفوفة $[a_{ij}]$ بالرمز $[a_{ji}]$.والان تعرف المصفوفة المجاورة للمصفوفة $[a_{ij}]$ كالاتـــي :

$$\text{Adjoint of } [a_{ij}] = [A^{ji}]$$

اي انه يعامل ترتيب العناصر المكون $[a_{ij}]$ بشكل محددة ، ويكتب عامل التحليل ، A^{ij} ، لكل عنصر في موقع العنصر الذي يعطي المصفوفة $[A^{ij}]$ ومن ثم عمل البديل $[A^{ij}]$.ويرمز للمصفوفة المجاورة للمصفوفة $\mathscr{A}$ بالرمز $\hat{\mathscr{A}}$.

مقلوب المصفوفة :

يكون المقلوب $\mathscr{A}^{-1}$ للمصفوفة $\mathscr{A}$ ، بالتعريف ، مثل

$$\mathscr{A}\mathscr{A}^{-1} = \mathscr{A}^{-1}\mathscr{A} = \mathscr{E}$$

لننظر الان الى الناتج $\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}}$ للمصفوفة المربعة من الرتبة الثالثة ،، وهو :

$$\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^{11} & A^{21} & A^{31} \\ A^{12} & A^{22} & A^{32} \\ A^{13} & A^{23} & A^{33} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} a_{11}A^{11} + a_{12}A^{12} + a_{13}A^{13} & a_{11}A^{21} + a_{12}A^{22} + a_{13}A^{23} & a_{11}A^{31} + a_{12}A^{32} + a_{13}A^{33} \\ a_{21}A^{11} + a_{22}A^{12} + a_{23}A^{13} & a_{21}A^{21} + a_{22}A^{22} + a_{23}A^{23} & a_{21}A^{31} + a_{22}A^{32} + a_{23}A^{33} \\ a_{31}A^{11} + a_{32}A^{12} + a_{33}A^{13} & a_{31}A^{21} + a_{32}A^{22} + a_{33}A^{23} & a_{31}A^{31} + a_{32}A^{32} + a_{33}A^{33} \end{bmatrix}$$

يلاحظ ان كل عنصر قطري يمثل توسعاً للمحددة $|A|$ بدلالة الصف وعوامل تحلله.ومن ناحية اخرى، كل عنصر غير قطري يمثل مجموع نواتج عناصر الصف المعين ، مثل الصف في التسلسل i ، مع عوامل تحلل عناصر صف اخر ، مثل الصف في التسلسل j ويعد مثل هذا المجموع توسيعاً في عناصر صف التسلسل i مع عوامل تحللها للمحددة

التي تكون فيها عناصر تسلسل الصفين i و j متشابهين .ونظرا لاننا لاحظنا سابقا ان قيمة مثل هذه المحددة يجب ان تساوي صفراً .فان جميع العناصر غير القطرية للناتج $\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}}$ تساوي صفرا. ومن السهل ايضاً ملاحظة ان $\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}} = \hat{\mathscr{A}}\mathscr{A}$ ، وهكذا ، نحصل على النتيجة الاتيــة :

$$\mathscr{A}\hat{\mathscr{A}} = \hat{\mathscr{A}}\mathscr{A} = \begin{bmatrix} |A| & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & |A| & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & |A| \end{bmatrix}$$

$$= |A| \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & & & & & \vdots \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & \cdots & 1 \end{bmatrix}$$

$$= |A|\mathscr{E}$$

والان بالاشارة الى تعريف $\mathscr{A}^{-1}$. يلاحظ ان

$$\mathscr{A}^{-1} = \frac{\hat{\mathscr{A}}}{|A|}$$

اي ان كل عنصر في $\mathscr{A}^{-1}$ هو عنصر في $\hat{\mathscr{A}}$ مقسوماً على $|A|$. ولما كان التقسيم على صفر غير محدد فان المصفوفات التي لاتكون محددداتها المطابقة مساوية لصفر يكـــون لها مقلوبات يقال للمصفوفة $\mathscr{A}$ حيث ان $|A| = 0$ صفراً بانها احادية (*singular*) (ليس لها مقلوب) . في حين يقال للمصفوفات التي لاتساوي محددداتها المطابقـــة صفراً بالمصفوفات غير الاحادية (*nonsingular*) وتوجد المصفوفات غيـــر الاحادية في تمثيلات المجموعة .

ان حل بعض الامثلة . التي يمكـن ان يجربهـا القاريء . يساعد في تطوير الفهم العملي لهذه النتائج .

الملحق III

A . جداول الخاصية للمجاميع التماثلية المهمة كيميائياً

1. The Nonaxial Groups

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	−1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	1	−1	x, y, z	

2. The C_n Groups

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	−1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

---

* Appendix IIIA is presented in two places: (1) here, in its proper location in the sequence of appendices, and (2) as a separate section in a pocket inside the back cover.

The C_n Groups (*continued*)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	1	i	-1	$-i$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
	1	$-i$	-1	i		

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	1	ε	ε^2	ε^3	ε^{3*}	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^{3*}	ε^3	ε^2	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	ε^2	ε^{3*}	ε^*	ε	ε^3	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε^3	ε	ε^*	ε^{3*}	ε^2		
E_3	1	ε^3	ε^*	ε^2	ε^{2*}	ε	ε^{3*}		
	1	ε^{3*}	ε	ε^{2*}	ε^2	ε^*	ε^3		

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	1	ε	i	-1	$-i$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	ε^*	(x, y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-i$	-1	i	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	ε	(R_x, R_y)	
E_2	1	i	-1	1	-1	$-i$	i	$-i$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-i$	-1	1	-1	i	$-i$	i		
E_3	1	$-\varepsilon$	i	-1	$-i$	ε^*	ε	$-\varepsilon^*$		
	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	-1	i	ε	ε^*	$-\varepsilon$		

3. The D_n Groups

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4. The C_{nv} Groups

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	1	-1		$x^2 - y^2$
B_2	1	-1	1	-1	1		xy
E	2	0	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	-1	R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5. The C_{nh} Groups

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2'	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		(x^2-y^2, xy)
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	-1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	-1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*		

6. The D_{nh} Groups

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8{}^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8{}^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7. The D_{nd} Groups

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y); (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8{}^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5{}^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}{}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0		

7. The D_{nd} Groups (Continued).

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	1	-1	R_z	
B_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
B_2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	1	2	1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	2	0	2	0	2	0	0		
E_4	2	1	1	2	1	1	2	0	0		
E_5	2	$\sqrt{3}$	1	0	1	$\sqrt{3}$	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. The S_n Groups

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	z	x^2-y^2, xy
E	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	(x, y); (R_x, R_y)	(xz, yz)

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy); (xz, yz)
A_u	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E_u	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	(x, y)	

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	z	
E_1	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(x, y); (R_x, R_y)	
E_2	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$		(xz, yz)

9. The Cubic Groups

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$		$(2z^2-x^2-y^2, x^2-y^2)$
T	3	0	0	-1	(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)	(xy, xz, yz)

9. The Cubic Groups (Continued).

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		$x^2-y^2)$
E_u	1	ε	ε^*	1	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1		
	1	ε^*	ε	1	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1		
T_g	3	0	0	−1	3	0	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xy)
T_u	3	0	0	−1	−3	0	0	1	(x, y, z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	−1	1	1	−1		
E	2	0	2	−1	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	1	−1	0	−1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	
T_2	3	−1	−1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

10. The Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$ for Linear Molecules

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\Phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	$\cdots$	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	$\cdots$	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\Phi$	$\cdots$	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\Phi$	$\cdots$	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	$\cdots$	1	1	1	$\cdots$	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	$\cdots$	−1	1	1	$\cdots$	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	2	$-2\cos\Phi$	$\cdots$	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		(x^2-y^2, xy)
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		
Σ_u^+	1	1	$\cdots$	1	−1	−1	$\cdots$	−1	z	
Σ_u^-	1	1	$\cdots$	−1	−1	−1	$\cdots$	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	−2	$2\cos\Phi$	$\cdots$	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0	−2	$-2\cos 2\Phi$	$\cdots$	0		
$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$	$\cdots$		

11. The Icosahedral Groups*

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1		
G_g	4	−1	−1	1	0	4	−1	−1	1	0		
H_g	5	0	0	−1	1	5	0	0	−1	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2,$ $xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	−1	−3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	−1	−1	1	0	−4	1	1	−1	0		
H_u	5	0	0	−1	1	−5	0	0	1	−1		

* For the pure rotation group I, the outlined section in the upper left is the character table; the g subscripts should, of course, be dropped and (x, y, z) assigned to the T_1 representation.

B : جدول العلاقة النسبية لمجموعة O_h

يبين هذا الجدول كيفية تغيّر تمثيلات مجموعة O_h او تفككها الى مجاميعهـــا الثانوية عند تغيّر او انخفاض التماثل . ويغطي هذا الجدول التمثيلات المستعملة للتعامل مع التماثلات الاكثر شيوعاً في المعقدات . وتوجد المجموعة الكاملة من جداول العلاقة النسبية في الجدول X-14 في كتاب *Molecular Vibrations* by E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, McGraw-Hill, New York, 1955.

O_h	O	T_d	D_{4h}	D_{2d}	C_{4v}	C_{2v}	D_{3d}	D_3	C_{2h}
A_{1g}	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_1	A_1	A_{1g}	A_1	A_g
A_{2g}	A_2	A_2	B_{1g}	B_1	B_1	A_2	A_{2g}	A_2	B_g
E_g	E	E	$A_{1g}+B_{1g}$	A_1+B_1	A_1+B_1	A_1+A_2	E_g	E	A_g+B_g
T_{1g}	T_1	T_1	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_2+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{2g}+E_g$	A_2+E	A_g+2B_g
T_{2g}	T_2	T_2	$B_{2g}+E_g$	B_2+E	B_2+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{1g}+E_g$	A_1+E	$2A_g+B_g$
A_{1u}	A_1	A_2	A_{1u}	B_1	A_2	A_2	A_{1u}	A_1	A_u
A_{2u}	A_2	A_1	B_{1u}	A_1	B_2	A_1	A_{2u}	A_2	B_u
E_u	E	E	$A_{1u}+B_{1u}$	A_1+B_1	A_2+B_2	A_1+A_2	E_u	E	A_u+B_u
T_{1u}	T_1	T_2	$A_{2u}+E_u$	B_2+E	A_1+E	$A_1+B_1+B_2$	$A_{2u}+E_u$	A_2+E	A_u+2B_u
T_{2u}	T_2	T_1	$B_{2u}+E_u$	A_2+E	B_1+E	$A_2+B_1+B_2$	$A_{1u}+E_u$	A_1+E	$2A_u+B_u$

الملحق IV

تحذير بالنسبة لتكامل الريزونانس

بينا في الفقرة 139-137، مباشرة وبوضوح . طريقة لتعيين تكامل β . يشتمل ذلك على حساب مايسمى بطاقة الريزونانس التجريبية للبنزين ، المعرفة بشكل الاختلاف بالطاقة بين البنزين الحقيقي وبنزين كيكيولا ، لمضاعف β . تستخدم هذه الطريقة بدرجة واسعة وهي في الاقل صحيحة مبدئياً . كما يتضح من حقيقة اعطائها قيمة β نفسها في الجزيئات المختلفة . يعطي الجدول الآتي بعض النتائج التي توضح هذه النقطة .

جدول طاقات الريزونانس التجريبية وقيمة β المشتقة .

المركب	طاقة الريزونانس الملاحظة كيلو سعرة لكل مول	طاقة الريزونانس النظرية تقريب هوكيل	$-\beta$
البنزين	36	2β	18
ثنائي الفنيل	70–80	4.38β	~17
النفثالين	75–80	3.68β	~21
الانثراسين	105–116	5.32β	~20
الفيناثرين	110–125	5.45β	~21

طاقة الريزونانس العمودية :

في العملية التي تم شرحها ، في أعلاه ، لم نأخذ بنظر الاعتبار الطاقة غير المتمركزة فحسب وانما أخذنا ايضاً الطاقة اللازمة لامتداد وانكماش اواصر كاربون – كاربون في بنزين كيكيولا من الاطوال 1.54 و 1.34 انكستروم الى الطول الشائع 1.39 انكستروم الموجود في البنزين الحقيقي . وهكذا ، تعود طاقة الريزونانس التجريبية ، R_{exp} ، الى الطاقة غير المتمركزة الحقيقية ، او طاقة الريزونانس العمودية* ، R_v ، وتدمج

* يستخدم الاصطلاح عمودي بالنسبة للمخطط الذي ترسم فيه الطاقة على الاحداثي العمودي ضد المسافات الفاصلة مابين النوى على الاحداثي الافقي – وهكذا ، اذا كانت المسافات مابين النوى متساوية في الحالة الفرضية للجزيئة غير الريزونانسية والحالة الحقيقية الريزونانسية ، فان التغير في الطاقة يكون تغيراً عمودياً على الرسم .

طاقات امتداد الآصرة وانكماش الآصرة والتغيرات الاخرى (مثل قوى التنافر بين الذرات غير المرتبطة) التي يشار اليها بالرمز E_C ، بالمعادلة الآتية :

$$R_{\text{exp}} = R_v + E_C$$

والآن يمكن المناقشة في انطباق حسابات الاوربتال الجزيئي على R_v ولتعيين β يجب مساواة مضاعف β ، المعطى بالنظرية ، الى R_v وليس الى R_{exp} . ولاجراء ذلك يجب حساب E_C . لقد حسبت E_C للبنزين** وهي تساوي 37 - كيلوسعرة لكل مول .

ويحسب منها ان $R_v = 36 + 37 = 73$ كيلوسعرة لكل مول . يجب ان تساوي β 37 كيلوسعرة لكل مول تقريباً ، اوضعف القيمة تقريبا المستعملة في حسابات طاقات الريزونانس التجريبية . وهكذا ، لتعيين المسافات الحقيقية الفاصلة بين مستويات الطاقة في الجزيئة الحقيقية ، ينبغي ان تكون هذه القيمة الكبيرة من β اكثر قرباً للصحة .

- β الطيفية :

ومما ينبغي ملاحظته ان فرضية هوكيل للتداخل المهمل بين اوربتالات $p\pi$ المتجاورة تبدو غير محتملة فيزيائياً ، لان مثل هذا التداخل ضروري اذ يسمح بتكوين الاوربتالات الجزيئية متعددة المركز . وقد درس هذه النقطة بالتفصيل كل من مليكان وريكي وبراون* . ونلخص هنا شرحهم .

بدون الفرضية في كون جميع $S_{ij} = \delta_{ij}$ ، تأخذ المعادلات الزمنية الشكل (a) بدلاً من (b) التي استخدمت في تقريب هوكيل :

$$(a) \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$(b) \begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

وهكذا ، تكون قيمة β الصحيحة غير $H_{12} = H_{21}$ لكن $H_{12} - ES_{12} = H_{21} - ES_{21}$. ويمكن بيان ان قيمة E (لتشير الى الصفر الحقيقي من الطاقة ، وهي

** R. S. Mulliken and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 19, 1271 (1951

† R. S. Mulliken, C. A. Rieke, and W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 41 (1941).

طاقة الالكترون حين ينفصل كلياً عن الجزيئة) هي 50 الكترون فولت تقريباً (1 الكترون فولت = 23 كيلو سعرة لكل مول) . والأبعد من ذلك . يجب ان يأخذ S_{12} القيمة بين 0.2 و 0.3 بحيث يكون ES_{12} بين 10 و 15 الكترون فولت . وقد لاحظ مليكان ومساعدوه ان التكامل H_{12} ينبغي ان يكون بهذه السعة تقريباً . اذ تتوافق مع حقيقة كون β 2–1 الكترون فولت . اي فرق قليل بين العددين الكبيرين .

لذلك من الغريب ان تبقى β ثابتة من جزيئة الى اخرى . لان التغيرات البسيطة نسبياً في H_{12} او ES_{12} قد تسبب تغيرات كبيرة في β . وعلى اية حال . لوحظ هذا التقريب الثابت مبدئياً .

من ناحية اخرى . ينبغي ألانكون مندهشين جداً اذا لم تتفق قيم β المشتقة من الانواع المختلفة من القياسات . وفي الحقيقة هذه هي الحالة . لاحظنا في اعلاه انه تم الحصول على β من طاقة الريزونانس العمودية للبنزين . وهي 37 كيلو سعرة لكل مول تقريباً . بينما بين بلات* لاول مرة ان الطاقة الكلية المناسبة للبنزين والهيدروكاربونات المشبعة الاخرى يتم الحصول عليها حسب تقريب هوكيل بأخذ β تساوي 60–55 كيلو سعرة لكل مول . لقد تم تبني هذه القيمة العالية بدرجة واسعة لتعيين الاختلافات الحقيقية بالطاقات بين الاوربتالات الجزيئية . وهي تعرف بقيمة β الطيفية .

---

* J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, **15**, 419 (1947).

الملحق V

اشكال اوربتالات f :

عند حل المعادلة الموجية للذرة الشبيهة بالهيدروجين بالطريقة الاكثر مباشرة للاوربتالات حين يساوي عدد كم العزم الزاوي l الى 3. تم الحصول على النتائج الآتية للاجزاء الزاوية النقية (اي باهمال جميع العوامل العددية) :

$$\psi_0: (5\cos^3\theta - 3\cos\theta) \qquad m_l = 0$$
$$\psi_{\pm 1}: \sin\theta(5\cos^2\theta - 1)e^{\pm i\phi} \qquad m_l = \pm 1$$
$$\psi_{\pm 2}: (\sin^2\theta\cos\theta)e^{\pm 2i\phi} \qquad m_l = \pm 2$$
$$\psi_{\pm 3}: (\sin^3\theta)e^{\pm 3i\phi} \qquad m_l = \pm 3$$

تتجمع الدوال السبع في تجمعات لها مساقط العزم الزاوي الاوربتالي على المحور z . $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. تعد كل واحدة من الدوال في الازواج مع $m_l = \pm 1, \pm 2,$ ± 3 معقداً . كما هو مبين في اعلاه . لكن بأخذ الاتحادات الخطية لكل زوج . مثل

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{+3} + \psi_{-3}) \quad \text{and} \quad \frac{1}{i\sqrt{2}}(\psi_{+3} - \psi_{-3})$$

تحذف الاجزاء التخيلية . وبهذه الطريقة يتم الحصول على الاوربتالات السبعة القياسية الحقيقية المبينة في الجدول AV.1 . كما هو مبين في الجدول . تعد اوربتالات f ذات شكل يناسب مسألة شمولها فقط لمحور تماثلي واحد عالي الرتبة .

فمثلاً . في معاملة مركبات بس (ثماني ترايين الحلقي) الفلزية . اذ ان مجموعة النقطة هي D_{8h} . يلاحظ ان الاوربتالات متجمعة بالفعل في تجمعات تعود الى التمثيلات A_{2u} , E_{1u} , E_{2u} , E_{3u} وعلى اية حال . للمسائل التي تشتمل على التماثل المكعبي .

تكون الدوال المعطاة في الجدول AV.1 غير مناسبة الاستعمال لانها لاتكون مباشرة تجمعات ثلاثية منحلة بالرغم من حقيقة ان التجمع الكلي لدوال f يوسع التمثيلات A_{2u} , T_{1u} , T_{2u} في مجموعة O_h .

جدول *AV.1*

TRUE POLYNOMIAL	SIMPLIFIED POLYNOMIAL	NORMALIZING FACTOR	ANGULAR FUNCTION
$z(5z^2 - 3r^2)$	z^3	$\frac{\sqrt{7/\pi}}{4}$	$5\cos^3\theta - 3\cos\theta$
$x(5z^2 - r^2)$	xz^2	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\cos\phi$
$y(5z^2 - r^2)$	yz^2	$\frac{\sqrt{42/\pi}}{8}$	$\sin\theta(5\cos^2\theta - 1)\sin\phi$
$z(xy)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi$
$z(x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{105/\pi}}{4}$	$\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi$
$x(x^2 - 3y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3\theta\cos 3\phi$
$y(3x^2 - y^2)$		$\frac{\sqrt{70/\pi}}{8}$	$\sin^3\theta\sin 3\phi$

يمكن الحصول على تجمع من الدوال المفيدة لمسائل التماثل المكعبي بأخذ الاتحادات الخطية الآتية من تلك في الجدول AV.1 .

$$A_{2u}: \quad f_{xyz} = f_{xyz} \text{ (as before)}$$

$$F_{1u}: \begin{cases} f_{x^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6}\, f_{xz^2} - \sqrt{10}\, f_{x(x^2-3y^2)}] \\ f_{y^3} = -\frac{1}{4}[\sqrt{6}\, f_{yz^2} + \sqrt{10}\, f_{y(3x^2-y^2)}] \\ f_{z^3} = f_{z^3} \text{ (as before)} \end{cases}$$

$$T_{2u}: \begin{cases} f_{z(x^2-y^2)} = f_{z(x^2-y^2)} \text{ (as before)} \\ f_{x(z^2-y^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10}\, f_{xz^2} + \sqrt{6}\, f_{x(x^2-3y^2)}] \\ f_{y(z^2-x^2)} = \frac{1}{4}[\sqrt{10}\, f_{yz^2} - \sqrt{6}\, f_{y(3x^2-y^2)}] \end{cases}$$

وهذه هي الدوال التي اعطيت في الجدول 8.1

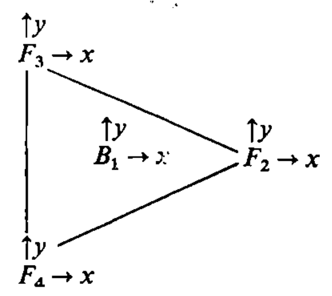
الملحق VI

توضيح شبه اولي لحساب الاوربتال الجزيئي : BF_3 باستعمال طريقة هوكيل الموسعة * .

استعملت في الفقرة 8.6 مناقشات التماثل لوضع المعادلة الزمنية المجزأة لجزيئة BF_3 (او اية جزيئة مشابهة من نوع AB_3 ذات تماثل D_{3h}) . وقد استعمل تجمع اساس من 16 اوربتالاً ذرياً . يتكون من الاوربتالات $2s, 2p_x, 2p_y$ و $2p_z$. لكل ذرة . ويعطي هذا الملحق توضيحاً للحسابات الحقيقية . تجرى بواسطة الحاسبات الالكترونية حسب مايسمى بطريقة هوكيل الموسعة . التي تم الحصول منها على مخطط مستوى الطاقة الاوربتالي المبين في الشكل 8.11 .

وعند وضع المعادلة الزمنية . في الشرح المقدم سابقاً رتب النظام الاحداثي الموضعي على كل ذرة فلور مع محور x باتجاه ذرة B ومحور z عمودي على المستوي الجزيئي . لقد اجري ذلك للتبسيط . لان الاوربتالات p_x , p_y وp_z على كل ذرة فلور تنقسم مباشرة الى التجمعات $p\sigma, \| p\pi$ و $\perp p\pi$.

وللاغراض الحسابية ، من المناسب استعمال الاحداثيات x و y المبينة في ادناه مع احداثيات z العمودية على المستوي الجزيئي ، كالسابق .



لاحظ ان الذرات مرقمة الان بالتسلسل من 1 الى 4 بحيث يتطابق F_n القديم مع F_{n-1} .تعود الاحداثيات الجديدة الى الاحداثيات القديمة بمصفوفات ثنائية البعد بسيطة ، مثل

---

* اجريت هذه ...ابات باستخدام البرنامج الذي كتبه بروفسور Roald Hoffman من Cornell

$$\begin{bmatrix} F_2^{new}x \\ F_2^{new}y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_1^{old}x \\ F_1^{old}y \end{bmatrix}.$$

لم يهمل ، بالطريقة المستعملة هنا ، التداخل بين الاوربتالات الذرية في حساب معاملات التعديل في SALC's . لذلك هناك SALC من نوع A ، مثل

$$\psi = N(F_{2s}^{(2)} + F_{2s}^{(3)} + F_{2s}^{(4)})$$

ليس لها $N = 1/\sqrt{3}$ ، لكن بدلا من ذلك

$$N = (3 + 6S)^{-1/2}$$

اذ يمثل S تكامل التداخل بين اوربتالات s على ذرات الفلور المختلفة .وقد وجد هذا التكامل بانه يساوي 0.014 (انظر الجدول AVI.1) ولذلك $N = 0.568$ بدلا من $3^{-1/2} = 0.577$ ، ومن الواضح ان هذا الاختلاف صغير جداً ويمكن اهماله . لكن جعل الدوال الموجية للاوربتالات الجزيئية الحقيقية قياسية يجب ان يشتمل على التداخل ايضاً .لذلك فانه في الغالب مهم لاشتراك التداخلات الكبيرة بين الاوربتالات على الذرات المرتبطة .لهذا السبب فان مجموع مربعات المعاملات في الاوربتالات الجزيئية ، كما هو مبين في الجدول AVI.3 ، لاتساوي وحدة واحدة وهي في الحقيقة تتمثل بالكميات

$$\sum_{i,j} c_i S_{ij} c_j$$

وهو يساوي وحدة واحدة . والمجموع

$$\sum_{i,j} c_i c_j$$

اقل من واحد للاوربتالات التآصرية واكبر من واحد للاوربتالات مضادة التآصر ، كما يمكن للقاريء ان يتحقق .

كذلك لايهمل التداخل بين الذرات غير المتآصرة في اثناء حساب طاقات SALC's وهكذا ، فان SALC .

$$\psi = 0.568\ (F_{2s}^{(2)} + F_{2s}^{(3)} + F_{2s}^{(4)})$$

جدول $AVI.1$ – مصفوفة تداخل الاوربتال الذري *

	2s				$2p_x$				$2p_y$				$2p_z$			
	B_1	F_2	F_3	F_4	B_1	F_2	F_3	F_4	B_1	F_2	F_3	F_4	B_1	F_2	F_3	F_4
2s B_1	1.000	0.355	0.355	0.355		$\overline{0.226}$	0.113	0.113			$\overline{0.196}$	0.196				
2s F_2		1.000	0.014	0.014	0.479		0.018	0.018			$\overline{0.010}$	0.010				
2s F_3			1.000	0.014	$\overline{0.240}$	$\overline{0.018}$			0.415	0.010		0.020				
2s F_4				1.000	$\overline{0.240}$	$\overline{0.018}$			$\overline{0.415}$	$\overline{0.010}$	$\overline{0.020}$					
$2p_x$ B_1					1.000	$\overline{0.248}$	0.084	0.084			0.192	$\overline{0.192}$				
$2p_x$ F_2						1.000	$\overline{0.021}$	$\overline{0.021}$			0.014	$\overline{0.014}$				
$2p_x$ F_3							1.000	0.004	0.192	0.014						
$2p_x$ F_4								1.000	$\overline{0.192}$	0.014						
$2p_y$ B_1									1.000	0.195	$\overline{0.138}$	$\overline{0.138}$				
$2p_y$ F_2										1.000	$\overline{0.004}$	$\overline{0.004}$				
$2p_y$ F_3											1.000	$\overline{0.029}$				
$2p_y$ F_4												1.000				
$2p_z$ B_1													1.000	0.195	0.195	0.195
$2p_z$ F_2														1.000	0.004	0.004
$2p_z$ F_3															1.000	0.004
$2p_z$ F_4																1.000

* تمثل الفراغات عدم التداخل ؛ تكون المصفوفة الكاملة متماثلة حول المحور القطري الاساس . تشير الخطـوط الى القيمة السالبة .

. لايعين تماماً طاقة اوربتال F_{2s} الاحادي ، بدلا من ذلك يحسب التداخل بين اوربتالات F_{2s} الثلاثة بأستخدام طريقة مشابهة لما سيشرح الآن للعناصر خارج المحور القطري ، ويضاف (جبرياً) الى طاقة الاوربتال الاحادي .

تحسب العناصر خارج المحور القطري باستعمال العلاقة الاتية :

$$H_{ij} = 1.75\left(\frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}\right)S_{ij}$$

يمثل H_{ii} و H_{jj} العناصر القطرية . 1.75 ثابت تناسب مصححاً مبدئياً (تستخدم احياناً قيمة قريبة من 2) ويمثل S_{ij} تكامل التداخل بين SALC's المتداخــــل (بضمنها الحالة الخاصة يكون فيها احد SALC اوربتالاً ذرياً على الذرة المركزية) ومن الواضح ان S_{ij} هذه هي مجموع التداخلات بين ازواج من الاوربتالات الذرية . ويمكن التعبير عنها بسهولة بأستخدام علاقات SALC's

يتضح في الحال من الشرح السابق ان الخطوات الاولى في حساب مثل ذلك هـي اختيار تجمع اساس من الاوربتالات والمسافات مابين الذرات في الجزيئة وطاقـــات الاوربتال الذرية .في هذه الحالة . تكون هذه الاختيارات كالاتي :

طاقات الاوربتال (الكترون فولت)

	B	F
2s	−15.2	−40.0
2p	−8.5	−18.1

المسافات مابين الذرات (انكستروم)

B − F	1.300
F ··· F	2.252

الاوربتالات الذرية (نوع سلاتر)

$$\phi = N \cdot A \cdot r \cdot e^{-\mu r}$$

اذ تمثل N عامل التعديل و A زاوية اعتماد الدالة الموجية و r نصف القطر بالوحدات الذرية (وحدة ذرية = 0.5292 A انكستروم) و μ هو الحد الذي وصفـــت قيمته بطريقة الطاقة المناسبة من النوع الذي اجراه اولا سلاتر .في هذه الحالة نحصل على

$$\mu_{2s,\,2p}(\mathrm{B}) = 1.300$$
$$\mu_{2s,\,2p}(\mathrm{F}) = 2.425$$

جدول *AVI.2* - طاقات الاوربتالات الجزيئية احادية الالكترون (الكترون فولت) .

$1a_1{}'$	-41.489
$1e'$	-39.662
$2a_1{}'$	-19.112
$1a_1{}''$	-18.474
$2e'$	-18.467
e''	-18.043
$a_2{}'$	-17.814
$3e'$	-17.736
$2a_2{}''$	-5.713
$3a_1{}'$	21.084
$4e'$	23.640

جدول *AVI.3* – الاوربتالات الجزيئية *

	$2s$				$2p_x$				$2p_y$				$2p_z$			
	B_1	F_2	F_3	F_4	B_1	F_2	F_3	F_4	B_1	F_2	F_3	F_4	B_1	F_2	F_3	F_4
$1a_1$	0.145	0.516	0.516	0.516	0.000	0.010	$\overline{0.005}$	$\overline{0.005}$	0.000	0.000	0.009	$\overline{0.009}$				
$1e'$	0.000	$\overline{0.795}$	0.398	0.398	$\overline{0.055}$	$\overline{0.018}$	$\overline{0.004}$	$\overline{0.004}$	0.000	0.000	0.008	$\overline{0.008}$				
$1e'$	0.000	0.000	0.688	$\overline{0.688}$	0.000	0.000	$\overline{0.008}$	0.008	0.055	$\overline{0.001}$	0.013	0.013				
$2a_1'$	0.152	$\overline{0.097}$	$\overline{0.097}$	$\overline{0.097}$	0.000	$\overline{0.530}$	0.265	0.265	0.000	0.000	$\overline{0.459}$	$\overline{0.459}$				
$1a_2''$													$\overline{0.152}$	$\overline{0.540}$	$\overline{0.540}$	$\overline{0.540}$
$2e'$	0.000	$\overline{0.051}$	0.026	0.026	0.081	$\overline{0.430}$	0.385	0.385	0.000	0.000	0.470	$\overline{0.470}$				
$2e'$	0.000	0.000	$\overline{0.044}$	0.044	0.000	0.000	0.470	$\overline{0.470}$	0.081	0.656	$\overline{0.158}$	$\overline{0.158}$				
e''													0.000	0.818	$\overline{0.409}$	$\overline{0.409}$
e''													0.000	0.000	$\overline{0.709}$	0.709
a_2'	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.505	$\overline{0.505}$	0.000	$\overline{0.583}$	0.292	0.292				
$3e'$	0.000	$\overline{0.003}$	0.002	0.002	0.062	$\overline{0.674}$	$\overline{0.520}$	$\overline{0.520}$	0.000	0.000	0.089	$\overline{0.089}$				
$3e'$	0.000	0.000	0.003	$\overline{0.003}$	0.000	0.000	$\overline{0.089}$	$\overline{0.089}$	$\overline{0.062}$	0.469	0.623	0.623				
$2a_2''$													1.051	$\overline{0.285}$	$\overline{0.285}$	$\overline{0.285}$
$3a_1'$	1.396	$\overline{0.525}$	$\overline{0.525}$	$\overline{0.525}$	0.000	0.349	$\overline{0.175}$	$\overline{0.175}$	0.000	0.000	0.302	$\overline{0.302}$				
$4e'$	0.000	0.720	$\overline{0.360}$	$\overline{0.360}$	$\overline{1.409}$	$\overline{0.422}$	0.098	0.098	0.000	0.000	0.301	$\overline{0.301}$				
$4e'$	0.000	0.000	0.623	$\overline{0.623}$	0.000	0.000	0.301	$\overline{0.301}$	$\overline{1.409}$	0.272	$\overline{0.249}$	$\overline{0.249}$				

* Blanks indicate coefficients which are identically zero. Bars denote negative values.

* تشير المحلات الفارغة الى المعاملات التي تساوي صفراً . وتشير الخطوط الى القيم السالبة .

. والمرحلة التالية من العمل هي حساب مصفوفة التداخل – ترتيب لجميع تداخلات الاوربتالات الذرية المميزة $(16^2 + 16)/2 = 136$.يبين الجدول AVI.1 مصفوفة التداخل لهذه المسألة .

ومن الممكن الآن حساب قيم عناصر المصفوفةجميعها ومن ثم تحل المعادلات الزمنية لهذه الطاقات . اذ يبين الجدول AVI.2 هذه الطاقات ، عدديا ً. كما انها مبينة بالرسم في الشكل 8.11 وبوجود هذه الطاقات . يمكن حساب معاملات الاوربتالات الذرية في كل اوربتال جزيئي . وهي مبينة في الجدول AVI.3

جدول ***AVI.4*** – توزيع الشحنة المحسوب في BF_3

		B	F
اوربتالات	σ	+2.362	−0.787
اوربتالات	π	−0.142	+0.047
المحصلة		+2.220	−0.740

يعمل برنامج الحاسبة المستعمل على حساب نتيجة اضافية ، مما يمكن الحصول عليها من معاملات الاوربتال الجزيئي . وهي توزيع الشحنة ، اذ يعطي ذلك اولاً على كل اوربتال بواسطة الاوربتال الاساس ومن ثم لكل ذرة بشكل كلي . يبين الجدول AVI.4 بعض النتائج للجزيئة BF_3 . ومن المعروف جيداً ان انفصال الشحنة او قطبية الآصرة مبالغ بها كثيراً في الحساب من هذا النوع ، خاصة لان طاقات الاوربتال الذرية الاولية المستعملة متفاوتة جداً . في حين تكون طاقات الاوربتالات الذرية صحيحة تقريباً للذرات المنعزلة . وهناك تأثيرات اختراق مابين الذرات في الجزيئة تعمل على تقليل الاختلافات . وهكذا . يهدف تقليل قابلية الالكترونات الى ان تكون مركزة في اوربتالات الفلور لهذه الحالة .

الملحق VII

جداول الخاصية لبعض المجاميع المزدوجة

D'_4		E	R	C_4 $C_4{}^3R$	$C_4{}^3$ C_4R	C_2 C_2R	$2C'_2$ $2C'_2R$	$2C''_2$ $2C''_2R$
Γ_1	A'_1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A'_2	1	1	1	1	1	-1	-1
Γ_3	B'_1	1	1	-1	-1	1	1	-1
Γ_4	B'_2	1	1	-1	-1	1	-1	1
Γ_5	E'_1	2	2	0	0	-2	0	0
Γ_6	E'_2	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
Γ_7	E'_3	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

O'		E	R	$4C_3$ $4C_3{}^2R$	$4C_3{}^2$ $4C_3R$	$3C_2$ $3C_2R$	$3C_4$ $3C_4{}^3R$	$3C_4{}^3$ $3C_4R$	$6C'_2$ $6C'_2R$
Γ_1	A'_1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	A'_2	1	1	1	1	1	-1	-1	-1
Γ_3	E'_1	2	2	-1	-1	2	0	0	0
Γ_4	T'_1	3	3	0	0	-1	1	1	-1
Γ_5	T'_2	3	3	0	0	-1	-1	-1	1
Γ_6	E'_2	2	-2	1	-1	0	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0
Γ_7	E'_3	2	-2	1	-1	0	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0
Γ_8	G'	4	-4	-1	1	0	0	0	0

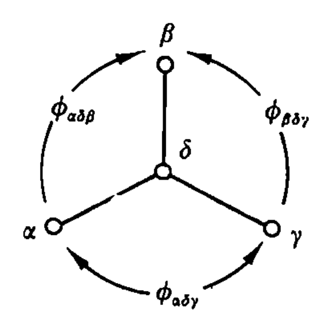
الملحق VIII

عناصر مصفوفة g .

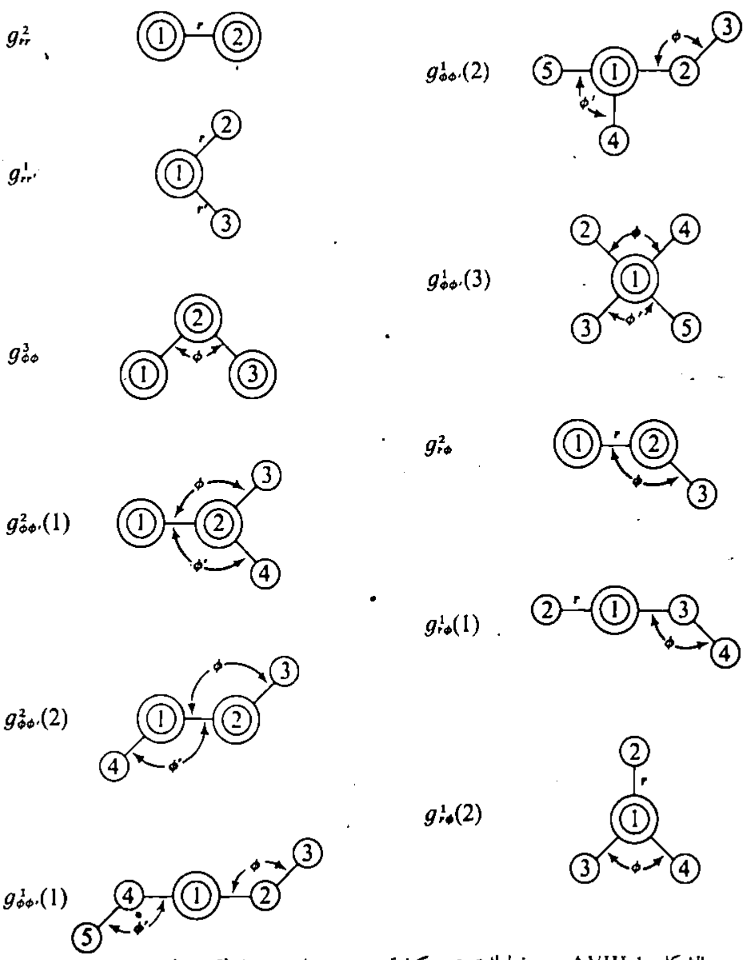
يشخص كل عنصر في مصفوفة g برمزين سفليين يعينان انواع الاحداثيات الداخلية المشتركة ، باستخدام r للمسافات مابين الذرات و ϕ للزوايا . وهكذا . توجد ثلاثة اصناف رئيسة لعناصر مصفوفة g : $g_{rr}, g_{\phi\phi}, g_{r\phi}$. وتظهر في كل من هذه الاصناف اصناف ثانوية تعتمد على عدد الذرات المشتركة بالاحداثيات الداخلية . ويشخص الرمز العلوي.هذا العدد من الذرات المشتركة . فمثلاً . يمثل $g^2_{r\phi}$ عنصر مصفوفة يشتمل على آصرة . r . وزاوية . ϕ . مع ذرتين مشتركتين. والذرتان المشتركتان هما اللتان تكونان الآصرة . r . وجهة واحدة من الزاوية . حتى هذا الترقيم ليس واضحاً كلياً . ويجب تمييزه . يبين الشكل AVIII.1 الرموز التي تمثل الحالة المعالجة هنا . وفي هذه المخططات . تمثل الذرات المشتركة بكلا الاحداثيين بالدوائر الثنائية .

ومن الضروري في بعض صيغ عناصر مصفوفة g استعمال انواع من الزوايا ثنائية السطوح . اضافة الى ϕ و r . وتوجد في علاقتي $g^2_{\phi\phi}(1)$ و $g^1_{r\phi}(2)$ زوايا ثنائية السطوح يشار اليها $\psi_{\alpha\beta\gamma}$. في حين يشار للزوايا ثنائية السطوح الموجودة في علاقات $g^2_{\phi\phi'}(2)$ و $g^1_{\phi\phi'}(1)$ و $g^1_{\phi\phi'}(2)$ و $g^1_{r\phi}(1)$ بالرمز τ .

تعرف زوايا ثنائية السطوح من نوع ψ بالمخطط الاتي :



$$\cos \psi_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\cos \phi_{\alpha\delta\gamma} - \cos \phi_{\alpha\delta\beta} \cos \phi_{\beta\delta\gamma}}{\sin \phi_{\alpha\delta\beta} \sin \phi_{\beta\delta\gamma}}$$



الشكل AVIII.1 – مخططات تبين كيفية تحديد عناصر مصفوفة g الشائعة .

تعرف زوايا ثنائية السطوح من نوع τ بانها الزاوية بين المستويات المتكونة عن الذرات 1, 2, 3 ، و 2, 3, 4 حين ترتبط الذرات 1, 2, 3, 4 في التسلســـل . وعند اشتراك اثنين من هذه المستويات ، مثل $g^2_{\phi\phi'}(2)$ و $g^1_{r\phi}(1)$ تشير τ بدون رموز سفلية الى الزاوية ثنائية السطوح الفريدة . في الحالتين الاخريين ، تشير الرموز السفلية الى ان الذرة الاولى في التجمع تحدد المستوي الاول ، وتحدد الذرة الاخيرة المستوي الثاني . فمثلا ، في $g^2_{\phi\phi'}(1)$ ، تشير τ_{25} الى ان الزاوية بين المستويات تحدد بالتداخل الذري الثلاثي 2, 1, 4 و 1, 4, 5 ، ومن الضروري وجود اصطلاحات الاشارة لزوايـــا τ . تكون هذه الزوايا محددة بالمعدل $-\pi < \tau \le \pi$ و τ_{14} موجبة اذا كانت ، عند

النظر الى الذرات على طول الاصرة 2, 3، مع 2 قرب الناظر ، الزاوية من المسقط 2, 1، على المسقط 3, 4 مقاسة باتجاه عقرب الساعة .

في العلاقات الاتية تمثل μ_i متبادل كتلة (بالوحدات الذرية) الذرة في التسلسل i وتمثل ρ_{ij} متبادل المسافة بين الذرات في التسلسل i و j .

g_{rr}^2 $\quad \mu_1 + \mu_2$

g_{rr}^1 $\quad \mu_1 \cos \phi$

$g_{\phi\phi}^3$ $\quad \rho_{12}^2\mu_1 + \rho_{23}^2\mu_3 + (\rho_{12}^2 + \rho_{23}^2 - 2\rho_{12}\rho_{23}\cos\phi)\mu_2$

$g_{\phi\phi'}^2(1)$ $\quad (\rho_{12}^2 \cos\psi_{314})\mu_1 + [(\rho_{12} - \rho_{23}\cos\phi_{123} - \rho_{24}\cos\phi_{124})\rho_{12} \cos\psi_{314} + (\sin\phi_{123}\sin\phi_{124}\sin^2\psi_{314} + \cos\phi_{324}\cos\psi_{314})\rho_{23}\rho_{24}]\mu_2$

$g_{\phi\phi'}^2(2)$ $\quad -\rho_{12}\cos\tau[(\rho_{12} - \rho_{14}\cos\phi_1)\mu_1 + (\rho_{12} - \rho_{23}\cos\phi_2)\mu_2]$

$g_{\phi\phi'}^1(1)$ $\quad -\rho_{12}\rho_{14}(\sin\tau_{25}\sin\tau_{34} + \cos\tau_{25}\cos\tau_{34}\cos\phi_1)\mu_1$

$g_{\phi\phi'}^1(2)$ $\quad \dfrac{\rho_{12}\mu_1}{\sin\phi_{415}}[(\sin\phi_{214}\cos\phi_{415}\cos\tau_{34} - \sin\phi_{215}\cos\tau_{35})\rho_{14} + (\sin\phi_{215}\cos\phi_{415}\cos\tau_{35} - \sin\phi_{214}\cos\tau_{34})\rho_{15}]$

$g_{\phi\phi'}^1(3)$ $\quad \dfrac{\mu_1}{\sin\phi_{214}\sin\phi_{315}}[(\cos\phi_{415} - \cos\phi_{314}\cos\phi_{315} - \cos\phi_{214}\cos\phi_{215} + \cos\phi_{213}\cos\phi_{214}\cos\phi_{315})\rho_{12}\rho_{13} + (\cos\phi_{413} - \cos\phi_{514}\cos\phi_{513} - \cos\phi_{214}\cos\phi_{213} + \cos\phi_{215}\cos\phi_{214}\cos\phi_{513})\rho_{12}\rho_{15} + (\cos\phi_{215} - \cos\phi_{312}\cos\phi_{315} - \cos\phi_{412}\cos\phi_{415} + \cos\phi_{413}\cos\phi_{412}\cos\phi_{315})\rho_{14}\rho_{13} + (\cos\phi_{213} - \cos\phi_{512}\cos\phi_{513} - \cos\phi_{412}\cos\phi_{413} + \cos\phi_{415}\cos\phi_{412}\cos\phi_{513})\rho_{14}\rho_{15}]$

$g_{r\phi}^2$ $\quad -\rho_{23}\mu_2\sin\phi$

$g_{r\phi}^1(1)$ $\quad \rho_{13}\mu_1\sin\phi_1\cos\tau$

$g_{r\phi}^1$ $\quad -(\rho_{13}\sin\phi_{213}\cos\psi_{234} + \rho_{14}\sin\phi_{214}\cos\psi_{243})\mu_1$

الملحق IX

المراجع

نقدم هنا قائمة بالمراجع الكاملة اكثر والتي تعطي معالجة متقدمة اكثر للمواضيع المبينة في هذا الكتاب .

نعطي اولاً المراجع للنظرية الاساس مناسبة لجميع الفصول في القسم الاول ومن ثم المصادر المناسبة لكل من مناطق التطبيق المبينة في القسم الثاني مبينة بصورة مستقلة لكل فصل .

النظرية الاساس

تقدم مجموعة من الكتب عن ميكانيك الكم القواعد الاساس المناسبة للمسائل الكيميائية . يهيىء العديد منها الاساس الجيد للاستمرار في دراسة هذا الكتاب . ومن غير الضروري الالمام بجميع المادة في الكتب الاكثر تقدماً . ولعّل الكتاب الاخير يهيىء افضل معالجة .

Valence, by C. A. Coulsen, Oxford University Press, Fair Lawn, N.J., 2nd Ed., 1961.

Introduction to Quantum Mechanics, by L. Pauling and E. B. Wilson, McGraw-Hill Book Company, New York, 1935.

Quantum Chemistry, by H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, John Wiley & Sons, New York, 1947.

Quantum Chemistry, by W. Kauzman, Academic Press, New York, 1957.

Valence Theory, 2nd Ed., by J. N. Murrell, S. F. A. Kettle, and J. M. Tedder, John Wiley & Sons, New York, 1970.

Many books cover the application of group theory to quantum mechanics at a more advanced and sophisticated level than this one, and the aspiring theoretician will find it necessary to consult some of these. A few of the best are listed below:

Group Theory and Its Physical Applications, by L. M. Falicov, The University of Chicago Press, Chicago, 1966.

Group Theory and Its Applications to Physical Problems, by H. Hammermesh, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1962.

Group Theory and Quantum Mechanics, by M. Tinkham, McGraw-Hill Book Company, New York, 1964.
Group Theory, by E. P. Wigner, Academic Press, New York, 1960.
Symmetry: An Introduction to Group Theory and Its Applications, by R. McWeeny, Pergamon Press, London, 1963.

الفصل السابع

توجد المعلومات المفصلة عن التقريبات المختلفة ، اضافة الى تقريبات هوكيل ، للجزيئات العضوية والجزيئات العضوية غير المتجانسة وعلى تطبيقات هذه الحسابات في المصادر الاتية :

Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, by A. Streitwieser, Jr., John Wiley & Sons, New York, 1961.
The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, by M. J. S. Dewar, McGraw-Hill Book Company, New York, 1969.
Approximate Molecular Orbital Theory, J. A. Pople and D. L. Beveredge, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.
The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems, by L. Salem, W. A. Benjamin, New York, 1966.
The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, by J. N. Murrell, Methuen and Company, London, 1963.

وتوجد جدولة نتائج حسابات هوكيل لانظمة π للجزيئات العضوية العديدة في المصدر الاتي :

Dictionary of π-Electron Calculations, by C. A. Coulson and A. Streitwieser, Jr., W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1965.

يتوفر الان تفسير التماثل المعتمد على قواعد الاختيار لتكوين الحلقات واعادة الترتيب والتفاعلات الاخرى التي نشرها اولا Woodward و Hoffmann في *Angewandte Chemie* بشكل الكتاب الاتي :

Conservation of Orbital Symmetry, by R. B. Woodward and R. Hoffmann, Academic Press, New York, 1970.

الفصل الثامن .

من المقالات والبحوث التي تتعامل مع النواحي الكمية لحسابات الاوربتال الجزيئي لجزيئات AB_n (بضمنها الجزيئات المقترحة في التمرين 8.4 كمسائل للتدريب) هي :

H. B. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 260 (1963) (square MX_4^{n-} complexes).

C. J. Ballhausen and H. B. Gray, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962) $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.

R. S. Berry, M. Tamres, C. J. Ballhausen, and H. Johnson, *Acta Chem. Scand.*, **22**, 231 (1968) (AB_5 molecules).

R. F. Fenske, *Inorg. Chem.*, **4**, 33 (1965) (the TiF_6^{3-} ion).

L. L. Lohr and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.*, **2**, 911 (1963) (An approach to Jahn-Teller effects via semiempirical MO theory).

وهناك مصادر عديدة منشورة عن حسابات الاوربتال الجزيئي للبنيات الالكترونية للجزيئات $(C_5H_5)_2M$ ، و $(C_6H_6)_2Cr$:

R. D. Fischer, *Theoret. Chim. Acta*, **1**, 418 (1963).

E. M. Shustorovitch and M. E. Dyatkina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **128**, 1234 (1959); *J. Strukt. Chem. (USSR)*, **1**, 98 (1960).

J. P. Dahl and C. J. Ballhausen, *Kong. Danske Vidensk. Selsk., Mat. Fys. Medd.*, **33**, No. 5 (1961).

J. H. Schachtschneider, R. Prins, and P. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 462 (1967).

M. F. Rettig and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3432 (1969).

وقد نشرت معالجة الاوربتال الجزيئي للمركب $C_6H_6Cr(CO)_3$:

D. G. Carroll and S. P. McGlynn, *Inorg. Chem.*, **7**, 1285 (1968).

الفصل التاسع .

من افضل الكتب العامة للكيميائيين هي :

Introduction to Ligand Field Theory, by C. J. Ballhausen, McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.

Introduction to Ligand Fields, by B. N. Figgis, John Wiley & Sons, London, 1966.

Basic Principles of Ligand Field Theory, by H. L. Schlafer and G. Glieman, John Wiley & Sons-Interscience Publishers, New York, 1969.

والمعالجة الاكثر تطوراً هي :

The Theory of Transition Metal Ions, by J. S. Griffith, Cambridge University Press, 1961.

الفصل العاشر .

من الكتب الجيدة لنظرية الجزيئات المنفردة هو :

Molecular Vibrations, by E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.

وهناك كتابان اخران يفسران القيم النظرية والتجريبية :

Infrared and Raman Spectra, by G. Herzberg, D. Van Nostrand Co., Princeton, N.J., 1959.
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd Ed., by K. Nakamoto, John Wiley & Sons, New York, 1970.

ويغطى تأثير المحيط البلوري للطيف التذبذبي للجزيئة بصورة جيدة في :

W. Vedder and D. F. Hornig in *Advances in Spectroscopy*, Vol. II, H. W. Thompson, Ed., Interscience Publishers, New York, 1961, p. 189.

Appendix III*

A. Character Tables for Chemically Important Symmetry Groups

1. The Nonaxial Groups

C_1	E
A	1

C_s	E	σ_h		
A'	1	1	x, y, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
A''	1	-1	z, R_x, R_y	yz, xz

C_i	E	i		
A_g	1	1	R_x, R_y, R_z	x^2, y^2, z^2 xy, xz, yz
A_u	1	-1	x, y, z	

2. The C_n Groups

C_2	E	C_2		
A	1	1	z, R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B	1	-1	x, y, R_x, R_y	yz, xz

C_3	E	C_3	C_3^2		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	z, R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E	$\begin{Bmatrix}1 \\ 1\end{Bmatrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(yz, xz)$

The C_n Groups (*continued*)

C_4	E	C_4	C_2	C_4^3		
A	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1		x^2-y^2, xy
E	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4		$\varepsilon=\exp(2\pi i/5)$
A	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$(x, y)(R_x, R_y)$	(yz, xz)
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5		$\varepsilon=\exp(2\pi i/6)$
A	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	-1	1	-1		
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)

C_7	E	C_7	C_7^2	C_7^3	C_7^4	C_7^5	C_7^6		$\varepsilon=\exp(2\pi i/7)$
A	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon^3 \\ \varepsilon^{3*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^2 \\ \varepsilon^{2*}\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{2*} \\ \varepsilon^2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^{3*} \\ \varepsilon^3\end{matrix}$		

C_8	E	C_8	C_4	C_2	C_4^3	C_8^3	C_8^5	C_8^7		$\varepsilon=\exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	z, R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1		
E_1	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}1 \\ 1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$		(x^2-y^2, xy)
E_3	$\begin{cases}1 \\ 1\end{cases}$	$\begin{matrix}-\varepsilon \\ -\varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}i \\ -i\end{matrix}$	$\begin{matrix}-1 \\ -1\end{matrix}$	$\begin{matrix}-i \\ i\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon^* \\ \varepsilon\end{matrix}$	$\begin{matrix}\varepsilon \\ \varepsilon^*\end{matrix}$	$\begin{matrix}-\varepsilon^* \\ -\varepsilon\end{matrix}$		

3. The D_n Groups

D_2	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$		
A	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_1	1	1	−1	−1	z, R_z	xy
B_2	1	−1	1	−1	y, R_y	xz
B_3	1	−1	−1	1	x, R_x	yz

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$		
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	z, R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

D_4	E	$2C_4$	$C_2(=C_4^2)$	$2C_2'$	$2C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$		
A_1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	z, R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

D_6	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$		
A_1	1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	z, R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

4. The C_{nv} Groups

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_1	1	−1	1	−1	x, R_y	xz
B_2	1	−1	−1	1	y, R_x	yz

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	−1	R_z	
E	2	−1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		$x^2 - y^2$
B_2	1	−1	1	−1	1		xy
E	2	0	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$		
A_1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	−1	R_z	
E_1	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		$(x^2 - y^2, xy)$

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\alpha_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	−1	1		
E_1	2	1	−1	−2	0	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	−1	−1	2	0	0		$(x^2 - y^2, xy)$

5. The C_{nh} Groups

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h		
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

C_{3h}	E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	S_3^5		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A'	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E'	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(x, y)	$(x^2 - y^2, xy)$
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A''	1	1	1	-1	-1	-1	z	
E''	1	ε	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

C_{4h}	E	C_4	C_2	C_4^3	i	S_4^3	σ_h	S_4		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		$x^2 - y^2, xy$
E_g	1	i	-1	$-i$	1	i	-1	$-i$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	$-i$	-1	i	1	$-i$	-1	i		
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1		
E_u	1	i	-1	$-i$	-1	$-i$	1	i	(x, y)	
	1	$-i$	-1	i	-1	i	1	$-i$		

C_{5h}	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4	σ_h	S_5	S_5^7	S_5^3	S_5^9		$\varepsilon = \exp(2\pi i/5)$
A'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
E_1'	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	(x, y)	
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε		
E_2'	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}		$(x^2 - y^2, xy)$
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2		
A''	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
E_1''	1	ε	ε^2	ε^{2*}	ε^*	-1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^*$	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	ε^{2*}	ε^2	ε	-1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon$		
E_2''	1	ε^2	ε^*	ε	ε^{2*}	-1	$-\varepsilon^2$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^{2*}$		
	1	ε^{2*}	ε	ε^*	ε^2	-1	$-\varepsilon^{2*}$	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon^2$		

C_{6h}	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5	i	S_3^5	S_6^5	σ_h	S_6	S_3		$\varepsilon = \exp(2\pi i/6)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	$x^2 + y^2, z^2$
B_g	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_{1g}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	(R_x, R_y)	(xz, yz)
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε		
E_{2g}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		$(x^2 - y^2, xy)$
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$		
A_u	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
E_{1u}	1	ε	$-\varepsilon^*$	-1	$-\varepsilon$	ε^*	-1	$-\varepsilon$	ε^*	1	ε	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	$-\varepsilon$	-1	$-\varepsilon^*$	ε	-1	$-\varepsilon^*$	ε	1	ε^*	$-\varepsilon$		
E_{2u}	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	-1	ε^*	ε	-1	ε^*	ε		
	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	-1	ε	ε^*	-1	ε	ε^*		

6. The D_{nh} Groups

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2, y^2, z^2
B_{1g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	R_z	xy
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	R_y	xz
B_{3g}	1	−1	−1	1	1	−1	−1	1	R_x	yz
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
B_{1u}	1	1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	y	
B_{3u}	1	−1	−1	1	−1	1	1	−1	x	

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E'	2	−1	0	2	−1	0	(x, y)	(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E''	2	−1	0	−2	1	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{4h}	E	$2C_4$	C_2	$2C_2'$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_{2g}	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1		xy
E_g	2	0	−2	0	0	2	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
E_u	2	0	−2	0	0	−2	0	2	0	0	(x, y)	

D_{5h}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	σ_h	$2S_5$	$2S_5^3$	$5\sigma_v$		
A_1'	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2'	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_1'	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(x, y)	
E_2'	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_1''	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_2''	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_1''	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_2''	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0		

D_{6h}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_3$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_{1g}	2	1	−1	−2	0	0	2	1	−1	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	−1	−1	2	0	0	2	−1	−1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
E_{1u}	2	1	−1	−2	0	0	−2	−1	1	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	−1	−1	2	0	0	−2	1	1	−2	0	0		

D_{8h}	E	$2C_8$	$2C_8^3$	$2C_4$	C_2	$4C_2'$	$4C_2''$	i	$2S_8$	$2S_8^3$	$2S_4$	σ_h	$4\sigma_d$	$4\sigma_v$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	1	1	−1	−1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_{1g}	1	−1	−1	1	1	1	−1	1	−1	−1	1	1	1	−1		
B_{2g}	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1	−1	1	1	−1	1		
E_{1g}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	0	0	−2	2	0	0	2	0	0	−2	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_{3g}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0		
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	−1	1	1	z	
B_{1u}	1	−1	−1	1	1	1	−1	−1	1	1	−1	−1	−1	1		
B_{2u}	1	−1	−1	1	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1	1	−1		
E_{1u}	2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	2	0	0	(x, y)	
E_{2u}	2	0	0	−2	2	0	0	−2	0	0	2	−2	0	0		
E_{3u}	2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	−2	0	0	−2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	2	0	0		

7. The D_{nd} Groups

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	1	−1		x^2-y^2
B_2	1	−1	1	−1	1	z	xy
E	2	0	−2	0	0	(x, y); (R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	$3\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1	R_z	
E_g	2	−1	0	2	−1	0	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy), (xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1	z	
E_u	2	−1	0	−2	1	0	(x, y)	

D_{4d}	E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	0	−2	0	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

D_{5d}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2$	i	$2S_{10}^3$	$2S_{10}$	$5\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	−1	1	1	1	−1	R_z	
E_{1g}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
E_{2g}	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0		(x^2-y^2, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	1	−1	−1	−1	−1	1	z	
E_{1u}	2	2 cos 72°	2 cos 144°	0	−2	−2 cos 72°	−2 cos 144°	0	(x, y)	
E_{2u}	2	2 cos 144°	2 cos 72°	0	−2	−2 cos 144°	−2 cos 72°	0		

7. The D_{nd} Groups (Continued).

D_{6d}	E	$2S_{12}$	$2C_6$	$2S_4$	$2C_3$	$2S_{12}^5$	C_2	$6C_2'$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	1	1	1	−1	−1	R_z	
B_1	1	−1	1	−1	1	−1	1	1	−1		
B_2	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	z	
E_1	2	$\sqrt{3}$	1	0	−1	$-\sqrt{3}$	−2	0	0	(x, y)	
E_2	2	1	−1	−2	−1	1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)
E_3	2	0	−2	0	2	0	−2	0	0		
E_4	2	−1	−1	2	−1	−1	2	0	0		
E_5	2	$-\sqrt{3}$	1	0	−1	$\sqrt{3}$	−2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)

8. The S_n Groups

S_4	E	S_4	C_2	S_4^3		
A	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	z	x^2-y^2, xy
E	1	i	−1	$-i$	$(x, y); (R_x, R_y)$	(xz, yz)
	1	$-i$	−1	i		

S_6	E	C_3	C_3^2	i	S_6^5	S_6		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
E_g	1	ε	ε^*	1	ε	ε^*	(R_x, R_y)	(x^2-y^2, xy); (xz, yz)
	1	ε^*	ε	1	ε^*	ε		
A_u	1	1	1	−1	−1	−1	z	
E_u	1	ε	ε^*	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	(x, y)	
	1	ε^*	ε	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$		

S_8	E	S_8	C_4	S_8^3	C_2	S_8^5	C_4^3	S_8^7		$\varepsilon = \exp(2\pi i/8)$
A	1	1	1	1	1	1	1	1	R_z	x^2+y^2, z^2
B	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	z	
E_1	1	ε	i	$-\varepsilon^*$	−1	$-\varepsilon$	$-i$	ε^*	(x, y); (R_x, R_y)	
	1	ε^*	$-i$	$-\varepsilon$	−1	$-\varepsilon^*$	i	ε		
E_2	1	i	−1	$-i$	1	i	−1	$-i$		(x^2-y^2, xy)
	1	$-i$	−1	i	1	$-i$	−1	i		
E_3	1	$-\varepsilon^*$	$-i$	ε	−1	ε^*	i	$-\varepsilon$		(xz, yz)
	1	$-\varepsilon$	i	ε^*	−1	ε	$-i$	$-\varepsilon^*$		

9. The Cubic Groups

T	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
E	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
	1	ε^*	ε	1		
T	3	0	0	−1	$(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)$	(xy, xz, yz)

9. The Cubic Groups (Continued).

T_h	E	$4C_3$	$4C_3^2$	$3C_2$	i	$4S_6$	$4S_6^5$	$3\sigma_h$		$\varepsilon = \exp(2\pi i/3)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_u	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1		
E_g	1	ε	ε^*	1	1	ε	ε^*	1		$(2z^2-x^2-y^2,$
	1	ε^*	ε	1	1	ε^*	ε	1		$x^2-y^2)$
E_u	1	ε	ε^*	1	−1	$-\varepsilon$	$-\varepsilon^*$	−1		
	1	ε^*	ε	1	−1	$-\varepsilon^*$	$-\varepsilon$	−1		
T_g	3	0	0	−1	1	0	0	−1	(R_x, R_y, R_z)	(xz, yz, xy)
T_u	3	0	0	−1	−1	0	0	1	(x, y, z)	

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	1	1	−1	−1		
E	2	−1	2	0	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	0	−1	1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	−1	−1	1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

O	E	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	$8C_3$	$6C_2$		
A_1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_2	1	−1	1	1	−1		
E	2	0	2	−1	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_1	3	1	−1	0	−1	(R_x, R_y, R_z); (x, y, z)	
T_2	3	−1	−1	0	1		(xy, xz, yz)

O_h	E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2(=C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$		
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
A_{2g}	1	1	−1	−1	1	1	−1	1	1	−1		
E_g	2	−1	0	0	2	2	0	−1	2	0		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2)$
T_{1g}	3	0	−1	1	−1	3	1	0	−1	−1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	0	1	−1	−1	3	−1	0	−1	1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1		
A_{2u}	1	1	−1	−1	1	−1	1	−1	−1	1		
E_u	2	−1	0	0	2	−2	0	1	−2	0		
T_{1u}	3	0	−1	1	−1	−3	−1	0	1	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	0	1	−1	−1	−3	1	0	1	−1		

10. The Groups $C_{\infty v}$ and $D_{\infty h}$ for Linear Molecules

$C_{\infty v}$	E	$2C_\infty^\Phi$	···	$\infty\sigma_v$		
$A_1 \equiv \Sigma^+$	1	1	···	1	z	x^2+y^2, z^2
$A_2 \equiv \Sigma^-$	1	1	···	−1	R_z	
$E_1 \equiv \Pi$	2	$2\cos\Phi$	···	0	(x, y); (R_x, R_y)	(xz, yz)
$E_2 \equiv \Delta$	2	$2\cos 2\Phi$	···	0		(x^2-y^2, xy)
$E_3 \equiv \Phi$	2	$2\cos 3\Phi$	···	0		
···	···	···	···	···		

$D_{\infty h}$	E	$2C_\infty^\Phi$	···	$\infty\sigma_v$	i	$2S_\infty^\Phi$	···	∞C_2		
Σ_g^+	1	1	···	1	1	1	···	1		x^2+y^2, z^2
Σ_g^-	1	1	···	−1	1	1	···	−1	R_z	
Π_g	2	$2\cos\Phi$	···	0	2	$-2\cos\Phi$	···	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
Δ_g	2	$2\cos 2\Phi$	···	0	2	$2\cos 2\Phi$	···	0		(x^2-y^2, xy)
···	···	···	···	···	···	···	···	···		
Σ_u^+	1	1	···	1	−1	−1	···	−1	z	
Σ_u^-	1	1	···	−1	−1	−1	···	1		
Π_u	2	$2\cos\Phi$	···	0	−2	$2\cos\Phi$	···	0	(x, y)	
Δ_u	2	$2\cos 2\Phi$	···	0	−2	$-2\cos 2\Phi$	···	0		
···	···	···	···	···	···	···	···	···		

11. The Icosahedral Groups*

I_h	E	$12C_5$	$12C_5^2$	$20C_3$	$15C_2$	i	$12S_{10}$	$12S_{10}^3$	$20S_6$	15σ		
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^2+y^2+z^2$
T_{1g}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_{2g}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1		
G_g	4	-1	-1	1	0	4	-1	-1	1	0		
H_g	5	0	0	-1	1	5	0	0	-1	1		$(2z^2-x^2-y^2,$ $x^2-y^2,$ $xy, yz, zx)$
A_u	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
T_{1u}	3	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	1	(x, y, z)	
T_{2u}	3	$\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	$\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	0	-1	-3	$-\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$	$-\frac{1}{2}(1-\sqrt{5})$	0	1		
G_u	4	-1	-1	1	0	-4	1	1	-1	0		
H_u	5	0	0	-1	1	-5	0	0	1	-1		

* For the pure rotation group I, the outlined section in the upper left is the character table; the g subscripts should, of course, be dropped and (x, y, z) assigned to the T_1 representation.

الفهرس

عيسى يوسف الكويتي

عيسى يوسف الدويشي

طُبع بمطابع جامعة الموصل
مديرية مطبعة الجامعة

الدار الدولية للنشر والتوزيع
8 شارع إبراهيم العرابى - النزهة الجديدة - القاهرة
ص.ب : 5599 هليوبوليس غرب - القاهرة
ت : 2972344 / 2957655 فاكس : 2957655 (00202)

طبع بمطابع جامعة الموصل
مديرية مطبعة الجامعة